

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA PARA AGUAS CONTAMINADAS**



Memoria

Autor:	Marina Gómez Ramos
Director:	Montserrat Pérez
Convocatoria:	Mayo 2019

Índice

ÍNDICE	3
RESUM	5
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
AGRADECIMIENTOS	8
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Motivación.....	9
1.2. Objetivos.....	9
1.3. Etapas del proyecto.....	10
1.4. Procesos convencionales	10
1.4.1. Tratamientos primarios o físicos	10
1.4.2. Tratamientos secundarios o biológicos	11
1.4.3. Tratamientos terciarios o químicos	11
1.5. Procesos de oxidación avanzada	11
1.5.1. Procesos no fotoquímicos.....	12
1.5.2. Procesos fotoquímicos.....	14
1.6. Procesos Fenton	15
1.6.1. Reacción Fenton.....	15
1.6.2. Reacción Fenton-like.....	17
1.6.3. Reacción Foto-Fenton.....	17
1.7. Hidroquinona y benzoquinona	18
1.7.1. Hidroquinona	18
1.7.2. Benzoquinona	19
2. MÉTODOS ANALÍTICOS	20
2.1. Introducción	20
2.2. Métodos analíticos.....	20
2.2.1. Determinación del Carbono Orgánico Total mediante el analizador de Carbono Orgánico.....	20
2.2.2. Determinación del peróxido de hidrógeno y hierro mediante espectrofotometría UV-visible	22
2.2.3. Determinación del contaminante mediante HPLC.....	27



2.2.4. Determinación del pH	29
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	31
3.1. Diseño y montaje experimental del sistema	31
3.1.1. Montaje experimental	31
3.1.2. Materiales y reactivos	32
3.1.3. Parámetros y variables del sistema	33
3.1.4. Procedimiento experimental y toma de muestras	34
3.2. Seguridad y medio ambiente	37
3.2.1. Seguridad general del laboratorio	37
3.2.2. Medio ambiente y sostenibilidad	39
4. DISEÑO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	40
4.1. Diseño experimental	40
4.1.1. Ensayos preliminares	40
4.1.2. Experimentos Blancos.....	40
4.1.3. Diseño experimental.....	41
4.2. Resultados experimentales.....	41
4.3. Ensayos preliminares	43
4.4. Experimentos blancos	47
4.5. Diseño experimental	48
4.5.1. Media de los experimentos	48
4.5.2. Efecto del contaminante utilizado e influencia de la luz.....	50
4.5.3. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno	54
4.5.4. Efecto de la mezcla	57
4.5.5. Comportamiento del contaminante durante la reacción	59
5. EVALUACIÓN ECONÓMICA	65
5.1. Costes de reactivos, materiales y gestión de residuos.....	65
5.2. Costes energéticos	68
5.3. Costes de personal	69
5.4. Amortización de los equipos.....	69
5.5. Coste total	70
6. CONCLUSIONES	73
7. BIBLIOGRAFÍA	75

Resum

En el present projecte s'estudia la degradació de dos subproductes del paracetamol, hidroquinona i benzoquinona, mitjançant els processos d'oxidació avançada (POA's) Feton i Foto-Fenton.

L'assaig s'ha dut a terme en el laboratori de la EEBE en un reactor Batch de dos litres, que ens permet realitzar l'estudi en una menor escala reduint els costos operacionals i de reactius. S'ha realitzat l'assaig en les següents condicions: 40 ppm de contaminant, 7,5 ppm de ferro, pH igual a 3 i temperatura ambient. Els assajos s'han realitzat en funció de la concentració de peròxid d'hidrogen (189 o 378 ppm), la presència o absència de llum i amb mescla dels contaminants o de manera individual, per trobar les condicions òptimes de degradació.

Per assegurar el bon funcionament de la reacció, s'apliquen diferents mètodes analítics que determinen la concentració de variables clau com la concentració total de carboni orgànic, el peròxid d'hidrogen, el ferro o el contaminant.

Per tant, l'objectiu principal de l'estudi és trobar un procés que tracti amb eficiència substàncies refractàries a tractaments convencionals, no impliqui un elevat cost operacional i redueixi l'impacte mediambiental.



Resumen

En el presente proyecto se estudia la degradación de dos subproductos del paracetamol, hidroquinona y benzoquinona, mediante los procesos de oxidación avanzada (POA's) Feton y Foto-Fenton.

El ensayo se ha llevado a cabo en el laboratorio de la EEBE en un reactor Batch de dos litros, que nos permite realizar el estudio en una menor escala reduciendo costes operacionales y de reactivos. Se ha realizado el ensayo en las siguientes condiciones: 40 ppm de contaminante, 7,5 ppm de hierro, pH igual a 3 y temperatura ambiente. Los ensayos se han realizado en función de la concentración de peróxido de hidrógeno (189 o 378 ppm), la presencia o ausencia de luz y en mezcla de contaminantes o de manera individual para encontrar las condiciones óptimas de degradación.

Para asegurar el buen funcionamiento de la reacción, se aplican diferentes métodos analíticos que determinan la concentración de variables clave como la concentración total de carbono orgánico, el peróxido de hidrógeno, el hierro o el contaminante.

Por lo tanto, el objetivo principal del estudio es encontrar un proceso que trate con eficiencia sustancias refractarias a tratamientos convencionales, no implique un elevado coste operacional y reduzca el impacto medioambiental.

Abstract

In this project we study the degradation of two byproducts of paracetamol, hydroquinone and benzoquinone, through the processes of advanced oxidation (POA's) Feton and Photo-Fenton.

The experiments were carried out in the EBEE's laboratory on a batch reactor of two liters, which allows us to perform the study on a smaller scale reducing operational and reagent costs. The conditions of the experiments were: 40 ppm of contaminant, 7.5 ppm of iron, pH equal to 3 and ambient temperature.

The valued parameters that the experiments had been taken in consideration are the concentration of hydrogen peroxide (189 or 378 ppm), the presence or absence of light and in a mixture of pollutants or individually, to find the optimum conditions for degradation.

To ensure the proper functioning of the reaction, different analytical methods are applied to determine the concentration of key variables such as the total concentration of organic carbon, hydrogen peroxide, iron or contaminant.

Therefore, the main objective of this study is to find a process that treats efficiently refractory substances to conventional treatments, with low operational cost and reduces the environmental impact.

Agradecimientos

En este apartado, me gustaría agradecer la ayuda y el soporte recibido por parte de mi tutora Montserrat Pérez, por guiarme y resolverme las dudas que me han ido surgiendo en la elaboración del proyecto. Me gustaría agradecer también a mis compañeros de laboratorio, Francesca Audino y Kourosh por su amabilidad y compañerismo en las horas de laboratorio que hemos compartido. Por su disponibilidad y ayuda recibida para enseñarme el uso de todos los equipos, la metodología de trabajo y todos los consejos recibidos.

Para finalizar, también me gustaría agradecer a mi familia y pareja por estar presente en los peores momentos, siempre confiar en mí y darme las fuerzas necesarias para seguir.

1. Introducció

1.1. Motivació

El agua es un elemento indispensable para el ser humano y su escasez o un consumo de mala calidad podría suponer un grave peligro. Por este motivo, existe una creciente preocupación y consideración por el uso y el consumo del agua, así como una constante innovación y desarrollo de nuevas técnicas para su tratamiento.

Una gran parte del agua se trata en las plantas depuradoras (EDARs) o potabilizadoras (ETAPs) mediante procesos fisicoquímicos y biológicos. Sin embargo, en función del residuo o la concentración de contaminante, los tratamientos convencionales no consiguen degradarlo en su totalidad y es necesario el uso de procesos alternativos. Por consiguiente, es necesaria la búsqueda de nuevos procesos que consigan mineralizar estas nuevas sustancias refractarias como ciertos residuos industriales o fármacos.

Para degradar y mineralizar la materia residual se emplean los procesos de oxidación avanzada (POA's) que producen radicales hidroxilos, con un alto poder de oxidación, capaces de oxidar la materia orgánica. Sin embargo, los procesos de oxidación avanzada, como las reacciones Foto-Fenton, implican un elevado coste operacional y material. Por esta razón, el principal objetivo es buscar un método que optimice la degradación del contaminante minimizando los costes del proceso.

1.2. Objetivos

El principal objetivo que se plantea en el proyecto es:

- Estudiar y comparar la degradación de los intermedios del paracetamol, hidroquinona y benzoquinona, en los procesos Fenton y Foto-Fenton.

A partir de un objetivo claro y conciso, se plantean una serie de objetivos específicos:

- Desarrollar una buena metodología que permita realizar un buen seguimiento de los ensayos en el laboratorio.
- Determinar, estudiar y poner en marcha los diferentes procesos analíticos necesarios para analizar la degradación del contaminante.
- Escoger las condiciones experimentales óptimas maximizando la mineralización del contaminante y minimizando los costes del proceso.
- Estudiar la eficiencia de degradación de la hidroquinona y benzoquinona en función de las variables clave (concentración de peróxido de hidrógeno y presencia o no de luz).

- Estudiar la eficiencia de mineralización del contaminante cuando se trata de manera individual o en mezcla.

Todos los experimentos se elaboran trabajando de manera respetuosa con el medio ambiente y siguiendo las normas de seguridad establecidas en el laboratorio.

1.3. Etapas del proyecto

El presente proyecto consta de diferentes etapas detalladas a continuación:

- **Introducción:** Se explican los tratamientos de aguas convencionales, procesos de oxidación avanzada y los procesos Fenton y Foto-Fenton. Además, se explican los contaminantes a tratar, hidroquinona y benzoquinona.
- **Métodos Analíticos:** Se explican los métodos analíticos y los equipos utilizados en los ensayos de laboratorio: analizador de TOC, espectrofotómetro, cromatografía líquida de alta resolución y pH-metro.
- **Metodología experimental:** Se explica el procedimiento experimental, los materiales utilizados y la seguridad en el laboratorio.
- **Resultados experimentales:** Se explica el diseño experimental, se muestran los ensayos elaborados y se analizan los diferentes resultados obtenidos para encontrar las condiciones óptimas de trabajo.
- **Evaluación económica:** Se examina el coste total del proyecto, el cual está compuesto por costes de materiales, de reactivos, de amortización de los equipos, de personal y energético entre otros.
- **Conclusiones:** Se exponen las ideas obtenidas una vez se han realizado los apartados anteriores.
- **Bibliografía:** Se muestran las referencias bibliográficas que se han utilizado para elaborar el proyecto.
- **Anexos:** Se muestran cálculos realizados, fichas de seguridad, gráficos y medias obtenidas.

1.4. Procesos convencionales

En la actualidad existen diferentes tipos de procesos primarios, secundarios y terciarios para el tratamiento de aguas contaminantes y que tienen como finalidad eliminar los contaminantes físicos, químicos y biológicos presentes en las aguas residuales.

1.4.1. Tratamientos primarios o físicos

Los tratamientos primarios son todos aquellos procesos que eliminan los sólidos en suspensión presentes en aguas residuales. Estos tratamientos no modifican la composición de los componentes

ni alteran la estructura química del contaminante. Los principales procesos físico-químicos son: sedimentación, flotación, coagulación y filtración.

1.4.2. Tratamientos secundarios o biológicos

Los tratamientos secundarios consisten en procesos biológicos que utilizan microorganismos para eliminar la materia orgánica biodegradable.

Estos procesos aprovechan la capacidad de los microorganismos para captar materia orgánica y nutrientes disueltos en agua. Cuando se reproducen, se agregan entre ellos para formar un fango macroscópico que se decanta con el tiempo. Los tratamientos biológicos se pueden dividir en tratamientos aerobios y anaerobios en función de la presencia de oxígeno.

1.4.3. Tratamientos terciarios o químicos

La finalidad de los tratamientos terciarios es eliminar todos los contaminantes que no se han podido degradar en los tratamientos anteriores. Se utilizan para aumentar la calidad del agua y garantizar que el medio se encuentre en condiciones óptimas. Podemos dividir los procesos químicos en:

- Procesos de oxidación clásicos.
- Procesos electroquímicos.
- Procesos de oxidación avanzada (POA's).

1.5. Procesos de oxidación avanzada

La toxicidad y la baja o nula biodegradabilidad de algunas sustancias presentes en los ríos, lagos, aguas subterráneas o efluentes industriales han propiciado un interés hacia tratamientos innovadores. Entre estos tratamientos se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA's).

Los POA's son todos aquellos procesos de oxidación que generan radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) en cantidad suficiente para interactuar con compuestos orgánicos. Los radicales hidroxilos poseen un alto potencial de oxidación ($E=2,81\text{ V}$), por lo que tienen la capacidad de oxidar un gran número de compuestos orgánicos inocuos a los tratamientos convencionales. En función del tratamiento oxidativo utilizado se recurren a diferentes especies precursoras como ozono (O_3) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sometidas a reacciones químicas, fotoquímicas o electroquímicas en presencia o no de catalizadores como el hierro.

El objetivo principal de los POA's es la conversión total de materia orgánica en dióxido de carbono (CO_2), agua e iones inorgánicos. En la práctica, los procesos de oxidación avanzada forman compuestos orgánicos más biodegradables, reduciendo su toxicidad, color, DQO y, en ocasiones, el olor de las aguas.

Entre sus principales ventajas destacan su utilidad para eliminar contaminantes refractarios resistentes a tratamientos convencionales y su efectividad a contaminantes de muy baja concentración.

Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en dos grupos:

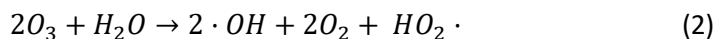
1. Procesos no fotoquímicos: procesos que trabajan sin luz.
2. Procesos fotoquímicos: procesos que trabajan con luz.

A continuación, se explican los procesos no fotoquímicos y fotoquímicos más importantes, aunque existen muchos otros como el plasma no térmico, la descarga electrohidráulica o la fotocatalisis heterogénea.

1.5.1. Procesos no fotoquímicos

Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)

El ozono es un fuerte oxidante con un potencial de oxidación de $E=2,07$ V solo superado por el fluoro y el radical hidroxilo. El ozono reacciona de forma directa con el compuesto orgánico mediante una reacción lenta y selectiva (1) o una reacción radicalaria favorecida por un medio alcalino, una reacción rápida y no selectiva (2).



La primera reacción es importante para compuestos que reaccionan a gran velocidad con el ozono en medio ácido. La segunda reacción se inicia con especies tales como HO^\cdot , HO_2^\cdot , $HCOO^\cdot$ o Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por lo tanto, la ozonización es ligeramente más eficiente en medios básicos o alcalinos.

El ozono sólo se transforma en O_2 y H_2O , por lo tanto, no es un método tan tóxico como otros tratamientos convencionales donde se usa cloro o ácido crómico. Asimismo, no produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados. En contra, debido a la poca solubilidad del ozono, el proceso necesita una eficiente agitación de la muestra y no permite trabajar en temperaturas muy altas debido al burbujeo del gas que puede dañar a compuestos presentes en la muestra.

Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)

La ozonización es un método que transforma los contaminantes en compuestos más simples y biodegradables. Si se añade peróxido de hidrógeno, un ácido débil y con un fuerte poder oxidante, se logra una mejoría en la oxidación. El uso de dos o más oxidantes combinados conlleva una

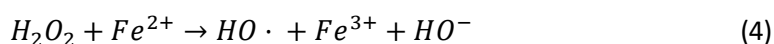
destrucción adicional de la carga orgánica, debido a los efectos sinérgicos. El proceso intenta aprovechar las ventajas de los dos oxidantes, la oxidación directa y selectiva del ozono con la velocidad de los radicales hidroxilos.



A pesar de ser un proceso caro, se trata de una método rápido y capaz de tratar contaminantes a muy bajas concentraciones a un pH ligeramente básico (pH=7 a 8)

Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Los procesos Fenton son reacciones autocatalíticas, ya que el ion ferroso descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, a un pH aproximado de 3. El proceso es útil para la destrucción de contaminantes debido a la gran cantidad de radicales hidroxilos generados.



Oxidación electroquímica

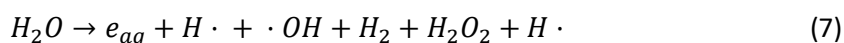
Si se aplica corriente eléctrica entre dos electrodos en agua se forman reacciones químicas que producen radicales hidroxilos que pueden oxidar materia orgánica.



El proceso puede optimizarse o ser más efectivo si se añade Fe (II). Este proceso se conoce como electro-Fenton.

Radiólisis y y tratamientos con haces de electrones

Se basa en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Cuando los electrones entran en contacto con el agua, éstos pierden energía por colisiones con las moléculas y generan especies reactivas.



Tanto los electrones acuosos como los átomos de hidrógeno son fuertes reductores que atacan la materia orgánica. Por otra parte, los radicales hidroxilos actúan como oxidantes.

El método es perfecto para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en aguas. Como ventaja, el método no genera residuos, barros ni compuestos tóxicos como las

dioxinas. Como desventaja, el proceso tiene un gran coste económico y no es efectivo para altas concentraciones de contaminantes.

1.5.2. Procesos fotoquímicos

Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

El método utiliza la irradiación generada por lámparas de excímeros de Xe a longitudes de ondas inferiores a 190 nm. La irradiación provoca la ruptura de enlaces químicos que puede producir degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. El proceso más utilizado es la fotólisis del agua (8) a una longitud de 147 nm que produce radicales hidroxilos y átomos de hidrógeno.



El proceso se aplica esencialmente para la obtención de agua ultrapura y para tratamientos de compuestos como clorados y fluorados.

UV/peróxido de hidrógeno

La ruptura de una molécula de peróxido de hidrógeno por fotones con energía superior a la unión de un enlace de oxígeno (O-O) produce dos radicales hidroxilos. Generalmente se utilizan lámparas de vapor de mercurio de 254 nm, pero la absorción es máxima a 220 nm con lo que sería más efectivo utilizar lámparas de Xe/Hg que emiten en 210-240 nm.

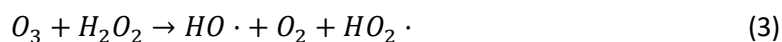
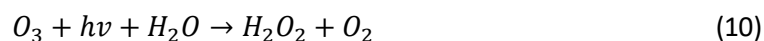


El oxidante es térmicamente estable, posee una solubilidad infinita en agua y es una fuente muy efectiva de radicales hidroxilos. Por contraposición, se necesitan altas concentraciones de oxidante dada la baja sección eficaz de absorción de peróxido de hidrógeno a 254 nm. Además, el método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o cloros y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300$ nm.

A altas concentraciones de radicales hidroxilos y en exceso de peróxido de hidrógeno tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación.

UV/O₃

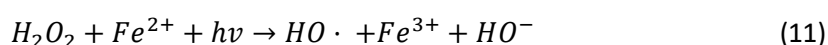
La irradiación de ozono y agua produce peróxido de hidrógeno que posteriormente con un exceso de ozono produce radicales hidroxilos. Por lo tanto, el método podría considerarse una mezcla de UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂ aunque la eficiencia es mayor y no se necesita un reactor de cuarzo.



El método se ha aplicado en la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria de papel y en la degradación de hidrocarburos.

Foto – Fenton y relacionadas

Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y debe utilizarse radiación luminosa para mejorar la efectividad del proceso.



El método es eficiente, pero tiene la desventaja de que debe agregarse peróxido de hidrógeno continuamente y mantener la reacción en un medio ácido. Generalmente, su aplicación se basa en tratamientos de aguas industriales y lixiviados.

1.6. Procesos Fenton

Entre los diversos POA's explicados en el apartado anterior se ha seleccionado la familia de los procesos Fenton para ser estudiados en este proyecto. Una primera clasificación de estos procesos permite diferenciarlos en:

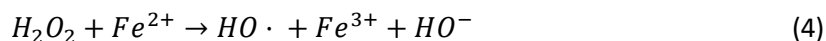
- Procesos Fenton clásicos: A temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Procesos Fenton heterogéneos: Se utilizan catalizadores, tanto sólidos como soportados.
- Procesos Fenton modificados: Se aporta energía al proceso mediante un aumento de la temperatura, radiación visible o ultravioleta (procesos Foto-Fenton), corriente eléctrica o ultrasonido.

Para cada categoría podríamos crear varios subapartados en función de la configuración de los reactores, del esquema de tratamiento, del catalizador empleado, de las condiciones de trabajo, de la combinación con otros POA's, etc. A continuación, se explican las reacciones estudiadas en este proyecto.

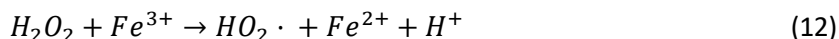
1.6.1. Reacción Fenton

La reacción Fenton se produce cuando entran en contacto los iones de hierro (Fe^{2+}) con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a pH ácido. El ion ferroso inicia la descomposición del peróxido de hidrógeno

en agua, radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) y calor, ya que se trata de una reacción exotérmica (4). A 25 grados la reacción tiene una constante de velocidad de $76 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.



A su vez, los iones férricos (Fe^{3+}) reaccionan nuevamente con el peróxido de hidrógeno generando radicales hidroperóxidos ($\text{HO}_2\cdot$) de un menor poder oxidante ($E=1,76\text{V}$) (12). A esta reacción se le denomina Fenton-like y a 25 grados tiene una constante de velocidad de $0,01 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.



A la práctica, los iones férricos formados en la reacción (4), mucho más veloz que la reacción (12), se acumulan progresivamente en solución acuosa hasta alcanzar su producto de solubilidad, formándose precipitados de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para minimizar la formación de precipitados férricos, se debe mantener el pH entre 2,8 y 3,2 donde el hierro permanece en disolución.

A continuación, se muestran las principales ventajas e inconvenientes del proceso Fenton.

Ventajas

- Permite un amplio rango de aplicaciones en diferentes efluentes y contaminantes.
- Permite una rápida eliminación del color del efluente en un tiempo relativamente bajo.
- Facilita la biodegradación de compuestos orgánicos refractarios.
- Sencillez operativa, escalabilidad del proceso y simplicidad de diseño de equipos e instalaciones.
- Económicamente asequible en comparación con otros POA's.
- Reactivos asequibles y de fácil manipulación.
- Reduce la toxicidad de efluentes y vertidos finales ya que no da lugar a la aparición de subproductos tóxicos.

Inconvenientes

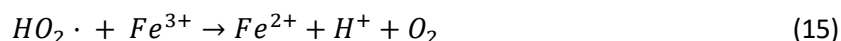
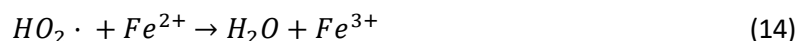
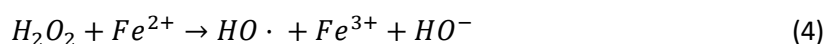
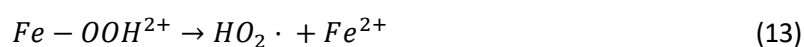
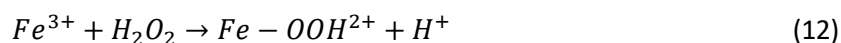
- Producción de lodos: Formación de un precipitado coloidal pardo rojizo que se debe separar de la mezcla líquida en una etapa posterior.
- Control del pH: Limita la aplicación a un pH aproximadamente 3. En el caso que no fuera posible, se requiere de una acidificación previa de los efluentes, y una posterior neutralización al finalizar el tratamiento.
- Consumo de reactivos: la ausencia de regeneración del ion ferroso obliga al continuo abastecimiento de catalizador. Además, el consumo de peróxido de hidrógeno puede elevar los costes de la operación hasta hacerlos económicamente desventajosos.

En la aplicación real, los inconvenientes operacionales constituyen el mayor inconveniente del proceso Fenton clásico y por lo que se ha impulsado a la innovación y modificaciones en el proceso.

1.6.2. Reacción Fenton-like

Cuando el ion férrico reacciona con el peróxido de hidrógeno se produce la reacción Fenton-like. Es un proceso más lento que la reacción Fenton ($k=0,01 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) y permite la regeneración de ion férrico.

El mecanismo de reacción es el siguiente:

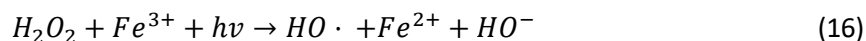
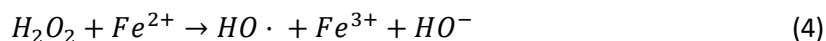


Al ser una reacción lenta, es difícil apreciar experimentalmente la degradación del contaminante y la transformación del ion férrico a ion ferroso mediante el proceso Fenton-like.

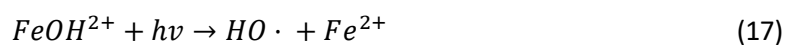
1.6.3. Reacción Foto-Fenton

La reacción Foto-Fenton consiste en el empleo de radiación ultravioletada para lograr la reducción del ion férrico (Fe^{3+}), provocando una mejoría en la eficiencia de la reacción. La radiación ultravioletada tiene la capacidad de acelerar la reducción del ion férrico, provocando un aumento en la formación de radicales hidroxilos, y la posterior degradación de materia orgánica.

El mecanismo de reacción es el siguiente:



Como sucede con las reacciones Fenton, el rango óptimo de pH es de aproximadamente 3. En estas condiciones el hierro se encuentra en solución acuosa como $FeOH^{2+}$ que en presencia de radiación UV da lugar a radicales hidroxilos según la reacción (17).



La aplicación de radiación UV en los procesos Fenton produce una reducción del ion férrico al ferroso obteniendo mayor eficiencia en el proceso. El hierro presenta un proceso cíclico y, por lo tanto, se consigue la reducción total del peróxido de hidrógeno en un tiempo finito.

Los elevados costes que implica el tratamiento Foto-Fenton como: la adquisición de los equipos, consumo eléctrico, limpieza de los reactores UV, sustitución de las lámparas, etc. limitan su aplicación al tratamiento de caudales reducidos.

Los sistemas Foto-Fenton se aplican en los tratamientos terciarios de efluentes sometidos a altas exigencias de vertido, con el fin de asegurar la eliminación de contaminantes refractarios a bajas concentraciones, que se escapan de tratamientos primarios y biológicos.

Como en cualquier proceso fotoquímico UV, la eficiencia del sistema depende del diseño del reactor que depende del número y el tipo de lámparas UV empleadas, así como la geometría del reactor y las condiciones hidrodinámicas.

1.7. Hidroquinona y benzoquinona

Los dos compuestos tratados durante el proceso son dos intermedios del paracetamol: Hidroquinona y p-benzoquinona.

El objetivo del presente proyecto es minimizar los compuestos orgánicos presentes en la muestra, minimizando así su toxicidad. Se pretende profundizar en el estudio de la degradación del paracetamol, un fármaco muy común y utilizado en nuestra sociedad.

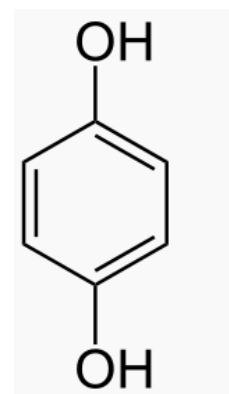
Para ello, se estudia la descomposición de dos intermedios del paracetamol (hidroquinona y benzoquinona) partiendo de una concentración inicial de 40 mg/L.

1.7.1. Hidroquinona

La hidroquinona o 1,4-dihidroxibenceno es una sustancia con aspecto cristalino e incoloro. Su fórmula molecular es $C_6H_6O_2$ y su peso molar es de 110,11 g/mol.

Propiedades fisicoquímicas y peligros importantes

- Nombre: Hidroquinona
- Nombre sistemático: 1.4-bencenodiol o p-dihidroxibenceno
- Número CAS: 123-31-9
- Peso molecular: 110,1 g/mol
- Fórmula molecular: $C_6H_6O_2$
- Estado físico: Cristales incoloros



- Solubilidad en agua: 5,9 g/100ml a 15°C
- Densidad: 1,3 g/cm³
- Punto de ebullición: 287°C
- Punto de fusión: 172 °C
- Peligros físicos: Es posible la explosión del polvo si se encuentra mezclado con el aire en forma granular o pulverulenta.
- Peligros químicos: Reacciona violentamente con hidróxido de sodio.

Ilustración 1. Fórmula hidroquinona. Fuente: www.wikipedia.com

Almacenamiento:

Almacenar separado de bases fuertes, alimentos y piensos.

1.7.2. Benzoquinona

La 1,4-benzoquinona o p-benzoquinona es una sustancia con aspecto cristalino amarillento o un sólido amarillo con un olor acre. Su fórmula molecular es C₆H₄O₂ y su peso molar es de 108,1 g/mol.

Propiedades fisicoquímicas y peligros importantes

- Nombre: 1,4-Benzoquinona o p-benzoquinona
- Nombre sistemático: 2,5-Ciclohexadieno-1,4-diona
- Número CAS: 106-51-4
- Peso molecular: 108,1 g/mol
- Fórmula molecular: C₆H₄O₂
- Estado físico: Cristales amarillos o sólido amarillo, con olor a acre. Puede sublimar, aún a temperatura ambiente.
- Solubilidad en agua: 10 g/L
- Densidad: 1,32 g/cm³
- Punto de fusión: 115,7 °C
- Peligros físicos: Es posible la explosión de polvo si se encuentra mezclada con el aire de forma granular o pulverulenta. Si se encuentra seca, puede cargarse electrostáticamente por turbulencia, vertido, etc.
- Peligros químicos: Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión. Reacciona violentamente con bases fuertes. Por encima de 60 °C y cuando se humedece, se autocalienta y se descompone, desprendiendo gases tóxicos (CO).

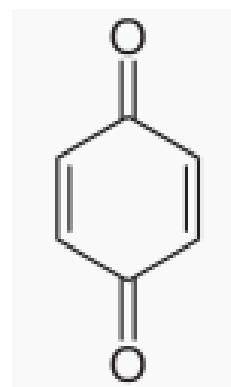


Ilustración 2. Fórmula p-benzoquinona. Fuente: www.wikipedia.com

Almacenamiento:

Se debe almacenar separado de piensos, alimentos y oxidantes fuertes. Mantener siempre en un lugar frío, seco y en una habitación bien ventilada.

2. Métodos Analíticos

2.1. Introducción

En este apartado se detallan y explican los métodos analíticos empleados para determinar las variables clave del proceso:

- Analizador de carbono orgánico total: Determina el carbono orgánico total (TOC).
- Espectrofotometría de ultravioleta visible: Determina el peróxido de hidrógeno.
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC): Determina la concentración del contaminante presente en solución.
- PH-metro: Determina un parámetro fijo como el pH.

2.2. Métodos analíticos

2.2.1. Determinación del Carbono Orgánico Total mediante el analizador de Carbono Orgánico

El carbono orgánico (TOC) es un parámetro que se utiliza como indicador de la calidad del agua. El carbono orgánico total engloba la suma de todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra, y como parámetro sumatorio aporta una medida rápida, fácil y precisa.

El análisis del TOC se produce gracias a la medición del carbono total (TC) y el carbono inorgánico total (TIC), de esta manera, restando los dos parámetros podemos encontrar el carbono orgánico total.

$$\text{Carbono orgánico total (TOC)} = \text{Carbono total (TC)} - \text{Carbono inorgánico total (TIC)} \quad (18)$$

Para este proyecto se ha utilizado el analizador de carbono total modelo Shimadzu V_{SCN} que basa su funcionamiento en la oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo.

Para la medición del carbono total se oxida toda la muestra con el fin de convertir todas las formas de carbono en dióxido de carbono que es transportado por corriente de aire y medido por infrarrojos. La señal del detector IR genera un pico cuya área es proporcional a la concentración de carbono orgánico. Para realizar la medida de carbono inorgánico, el analizador añade a la muestra un ácido y la purga con aire de alta pureza. Al disminuir el pH y burbujear el aire, se genera dióxido de carbono a partir de carbonatos y bicarbonatos, el cual es arrastrado por el detector de infrarrojos formándose nuevamente un pico y un área proporcional al carbono inorgánico.

El volumen de muestra se inyecta sobre un catalizador que se encuentra a 680 °C. El vapor de agua generado es eliminado mediante condensación.

El procedimiento a seguir para el correcto funcionamiento del analizador de carbono orgánico es el siguiente:

1. Abrir la válvula de presión a 10 bares.
2. Comprobar el nivel de agua interno y externo y el nivel externo de ácido clorhídrico. (Rellenar los depósitos en caso que fuera necesario).
3. Encender el equipo.
4. Clicar “measure sample” del teclado para analizar la muestra.
5. Seleccionar los parámetros a medir. En nuestro caso, F2 para medir carbono total y F3 para medir carbono inorgánico.
6. Introducir los parámetros e iniciar la medición
 - a. Introducir el número de curva (de 0 a 9). El número de curva a escoger varía en función del valor de carbono total o carbono inorgánico teóricamente esperado.
 - b. Introducir el número de inyecciones. Para la muestra se introduce 2 como número mínimo de inyecciones y 3 como número máximo.
 - c. Se debe realizar una medida continua por lo que se debe seleccionar ON en el método Same Mode Contin Meas.
 - d. Sumergir el capilar en la muestra. Se debe garantizar que durante toda la lectura el capilar queda sumergido en la muestra.
 - e. Apretar Start para iniciar la medición de la muestra.
7. Al acabar el ensayo, se debe limpiar el equipo con 20 inyecciones de agua destilada. Esta limpieza se realiza con el carbono total y tarda aproximadamente 40 minutos.
8. Para apagar el equipo se debe:
 - a. Apretar F1 (Standby Options).
 - b. Apretar F5 (Shot down).
 - c. Apretar dos veces F6 (Execute) y (Yes). El equipo se apaga en 25 minutos.
9. Cerrar la válvula de presión.

Para conocer las rectas dónde se realizarán las medidas y comprobar que los valores experimentales obtenidos son coherentes, hay que calcular el carbono orgánico total teórico. Se puede calcular conociendo el número de carbonos presentes y el peso molecular de la sustancia mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Cálculo COT} = [\text{sustancia en ppm}] \times 12 \times n^{\circ} \text{C sustancia} \times \frac{1}{PM \text{ sustancia} \times \text{pureza}} \quad (19)$$

En la siguiente tabla se muestran los datos y el carbono orgánico total teórico inicial para los dos intermedios estudiados.

Tabla 1. Parámetros y COT para hidroquinona y benzoquinona.

CONTAMINANTE	NÚMERO DE CARBONOS	PESO MOLECULAR	PUREZA	COT TEÓRICO INICIAL
Benzoquinona	6	108,1 gr/mol	100%	26,64 ppm
Hidroquinona	6	110,1 gr/mol	99,5%	26,29 ppm

En este caso solo se ha calculado el carbono orgánico total (COT) teórico en el inicio de la reacción con el fin de verificar el valor real y conocer la curva a utilizar. No es necesario realizar la recta de calibración para el equipo debido a que ha sido elaborada por el técnico especializado.

2.2.2. Determinación del peróxido de hidrógeno y hierro mediante espectrofotometría UV-visible

El peróxido de hidrógeno y el hierro son reactivos clave en los procesos de oxidación avanzada. Por lo tanto, se deben determinar para seguir la evolución de las reacciones de degradación. La espectrofotometría UV-Visible es una técnica analítica que permite la determinación cuantitativa de una sustancia en solución mediante el espectrofotómetro. Principalmente, la espectrofotometría se basa en la capacidad que tienen las moléculas en absorber radiaciones dentro del espectro UV-Visible. Las longitudes de onda que una molécula absorbe y la eficiencia con la que las absorbe dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto energético desde un estado fundamental hacia un estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados únicos para ella. Por lo tanto, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula constituye una señal de identidad de la misma.

La ley de Lambert-Beer es la base del análisis cuantitativo, ya que relaciona la absorbancia con la concentración de la muestra. La cantidad de luz absorbida por la molécula es linealmente dependiente de la concentración de la sustancia. Por lo tanto, una vez conocida la absorbancia de la molécula en una determinada longitud de onda, se conoce también la concentración de la misma. La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon * l * c \quad (20)$$

Dónde:

- A es la absorbancia medida.
- I y I₀ es la intensidad de luz de transmitida e incidente respectivamente.
- ε es una constante proporcional denominada coeficiente de extinción o absortividad molar.
- l es la longitud del paso óptico que contiene la muestra.
- c es la concentración de la especie absorbente.

Se determinan las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno mediante el espectrofotómetro. Para la determinación del peróxido de hidrógeno se utiliza una longitud de onda de 450 nm, mientras que, para el hierro, la longitud de onda utilizada es de 510 nm.

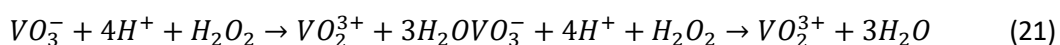
Seguidamente, se muestra el procedimiento a seguir para un buen uso del espectrofotómetro Perkin Elmer:

1. Encender la impresora y el espectrofotómetro. Tiempo aproximado 5 minutos.
2. Pulsar la tecla “method” y seleccionar método 4.
3. Pulsar la tecla “parameter” hasta que aparezca la longitud de onda. Verificar que se encuentra en 450 nm en el caso del peróxido de hidrógeno y 510 nm para el hierro. En caso contrario, entrar el valor correspondiente en el teclado y clicar enter.
4. Seguir pulsando la tecla “parameter” hasta que aparezca backcorr. Verificar que se encuentra en “yes” o entrar este valor con las flechas laterales del teclado.
5. Clicar la tecla “stop”.
6. Abrir la tapa del espectrofotómetro y poner en los dos portamuestras una cubeta con la solución blanco.
7. Pulsar la tecla “start” para iniciar la medida del blanco. Aparecerá 0 ABS.
8. Para iniciar el resto de medidas, quitar la primera cubeta y rellenarla con las diferentes muestras. Es importante limpiar la cubeta con el mismo patrón para evitar errores.
9. Cuando se haya finalizado las medidas, se cierra la impresora y el espectrofotómetro.

Determinación del peróxido de hidrógeno

La determinación del peróxido de hidrógeno durante reacciones de oxidación avanzada es un parámetro importante a evaluar. El método utilizado para su seguimiento es el explicado en el *PNT: Determinación de peróxido de hidrógeno* [11] propuesto originalmente por *Raquel F. Pupo Noguiera*.

El método se basa en que la reacción de peróxido de hidrógeno con metavanadato amónico en medio ácido produce la formación del catión peroxovanadio (VO_2^{3+}) de un color rojo anaranjado y que presenta un máximo de absorbancia en 450 nm.



Como se observa en la reacción, el vanadato (VO_3^-) se oxida a peroxovanadio (VO_2^{3+}) y el peróxido de hidrógeno se reduce a agua.

Para garantizar que el peróxido de hidrógeno reacciona por completo, se añade vanadato de amónico en exceso. Como consecuencia y debido a la estequiometría, la concentración final de peroxovanadio es igual a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Si se conoce la concentración de peroxovanadio (VO_2^{3+}) se conoce la concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra. Mediante el espectrofotómetro UV-Visible es posible cuantificar la concentración de peroxovanadio (VO_2^{3+}) que es proporcional a su absorción en 450 nm.

Para poder convertir los valores de absorbancia en concentraciones de peróxido de hidrógenos, se debe elaborar una recta de calibrado. Para realizarla y siguiendo el *PNT sobre la determinación de peróxido de hidrógeno* se denominará:

X→ Disolución H_2SO_4 [0,58M] y Vanadato Amónico [0,062 M] previamente preparada. En los anexos se encuentra la preparación del reactivo.

A→ 1 mL de H_2O_2 (30% p/v) enrasado con agua a 100 mL

Las disoluciones madre se utilizan para preparar los siguientes patrones:

Tabla 2. Patrones para la recta de calibrado del peróxido de hidrógeno.

PATRÓN	mL X	mL A	ppm H_2O_2
Blanco	10	0	0
1	10	1	30
2	10	2	60
3	10	3	90
4	10	4	120

5	10	5	150
---	----	---	-----

Todos los patrones se preparan en matraces aforados de 25 mL y se enrasan en agua destilada.



Ilustración 3. Patrones de peróxido de hidrógeno de mayor a menor concentración. Fuente: propia.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos después de haber analizado las disoluciones patrón en el espectrofotómetro.

Tabla 3. Absorbancias obtenidas para cada disolución patrón.

ppm H ₂ O ₂	Absorbancia
0	0
30	0,236
60	0,471
90	0,714
120	0,942
150	1,172

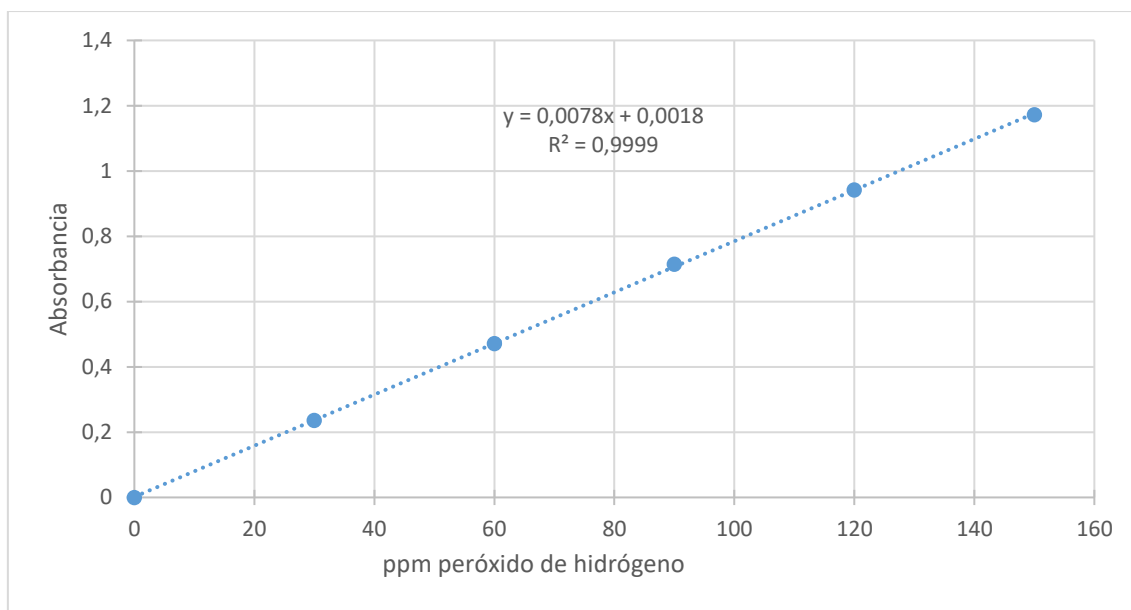


Gráfico 1. Recta de calibrado del peróxido de hidrógeno para el espectrofotómetro.

En el gráfico superior se muestran las absorbancias obtenidas para cada disolución patrón de 0 a 150 ppm. La recta de calibración obtenida es válida porque el coeficiente de determinación (R^2) es de 0,999. Gracias a la recta obtenida, se podrán obtener las concentraciones de peróxido de hidrógeno analizadas mediante el espectrofotómetro.

Determinación del hierro en disolución

Como catalizador, el hierro es uno de los reactivos claves para la degradación de materia orgánica en los procesos de oxidación avanzada. Si el catalizador no se mantiene constante durante toda la reacción, implica que el hierro precipita y que la reacción se está produciendo de manera ineficiente. Por consecuencia, analizar el hierro durante el proceso se utiliza como un indicador de eficiencia de la reacción.

Un método para determinar la concentración de hierro es el espectrofotométrico (ISO 6332) con 1,10-fenantrolina. El método se basa en que a un rango de pH de 3 a 9, la 1,10-fenantrolina junto con el ion ferroso (Fe^{2+}) forma un complejo quelato que tiene un coeficiente de extinción de 11100 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ a 510 nm. Para poder mantener el pH constante (3-3,5) se añade una solución tampón (Buffer solution). En los anexos se encuentra la preparación de la solución tampón y de la 1,10-fenantrolina.

Para calcular la concentración de hierro a partir de la absorbancia se aplica la siguiente fórmula:

$$Concentración\ ppm = \frac{Absorbancia}{11100 \frac{L}{mol \cdot cm}} * \frac{55,85\ gr\ Fe}{1\ mol\ Fe} * \frac{1000\ mgr}{1\ gr} * \frac{5,5\ mL\ totales}{4\ mL\ de\ muestra} \quad (22)$$

2.2.3. Determinación del contaminante mediante HPLC

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica analítica utilizada para separar, cuantificar e identificar sustancias químicas. El HPLC es un tipo de cromatografía en columna en el que, por acción de una bomba, se hace pasar una mezcla de compuestos en un disolvente conocido como la fase móvil. La fase móvil circula con un flujo específico a través de la fase estacionaria presente en la columna cromatográfica. La separación de los compuestos ocurre en base a la interacción de éstos con la fase móvil y la fase estacionaria.

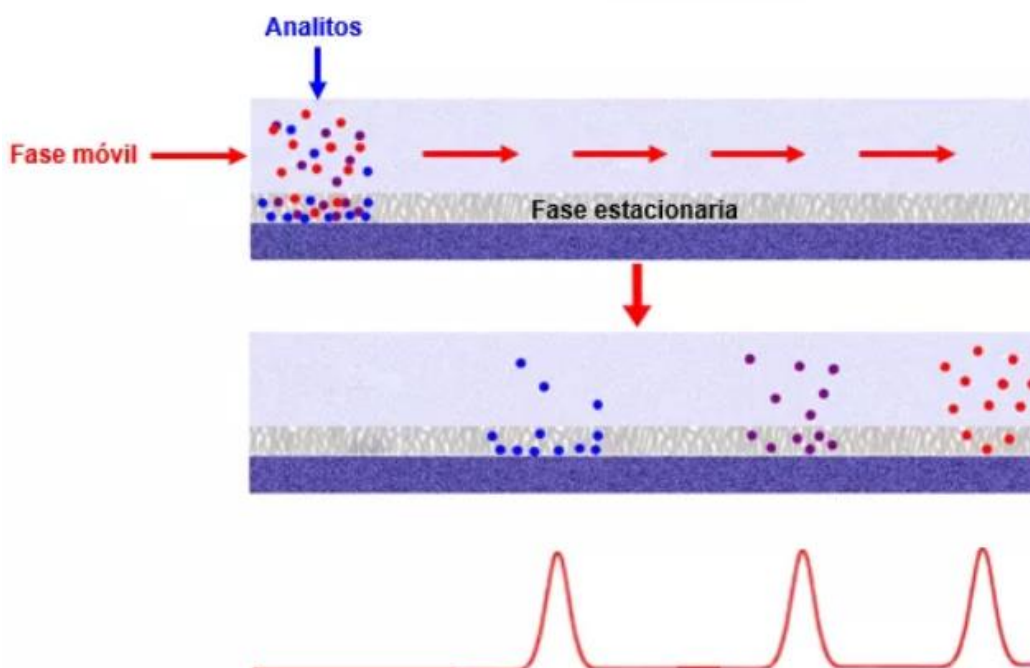


Ilustración 4. Proceso de separación. Fuente: www.phenomenex.blog

Como se observa en la ilustración superior, la mezcla de analitos y fase móvil entra de manera conjunta en la columna que contiene la fase estacionaria. Cuando el compuesto entra en la columna, la fase móvil empuja a los analitos por la columna y a medida que avanzan entran en contacto con la fase estacionaria. Los analitos que tengan más afinidad con la fase estacionaria quedarán retenidos en un menor tiempo. Por lo tanto, se pueden separar e identificar los analitos en función de su interacción con la fase estacionaria.

El equipo utilizado es un modelo Agilent Technologies 1200 Series. La fase estacionaria es una columna C18 150 x 4,6 mm Akady y la fase móvil se trata de una mezcla entre agua y metanol. Las muestras de 20 μ L se inyectan mediante una jeringa manualmente. En estas condiciones el tiempo de retención para la hidroquinona es de 6,5 minutos mientras que para la benzoquinona es de 8,5 minutos.

Para poder convertir las áreas obtenidas en el HPLC en concentraciones, se debe elaborar una recta de calibrado para cada uno de los intermedios.

A continuación, se muestran las rectas de calibrado obtenidas para la benzoquinona y la hidroquinona.



Ilustración 5. HPLC utilizado. Fuente: propia

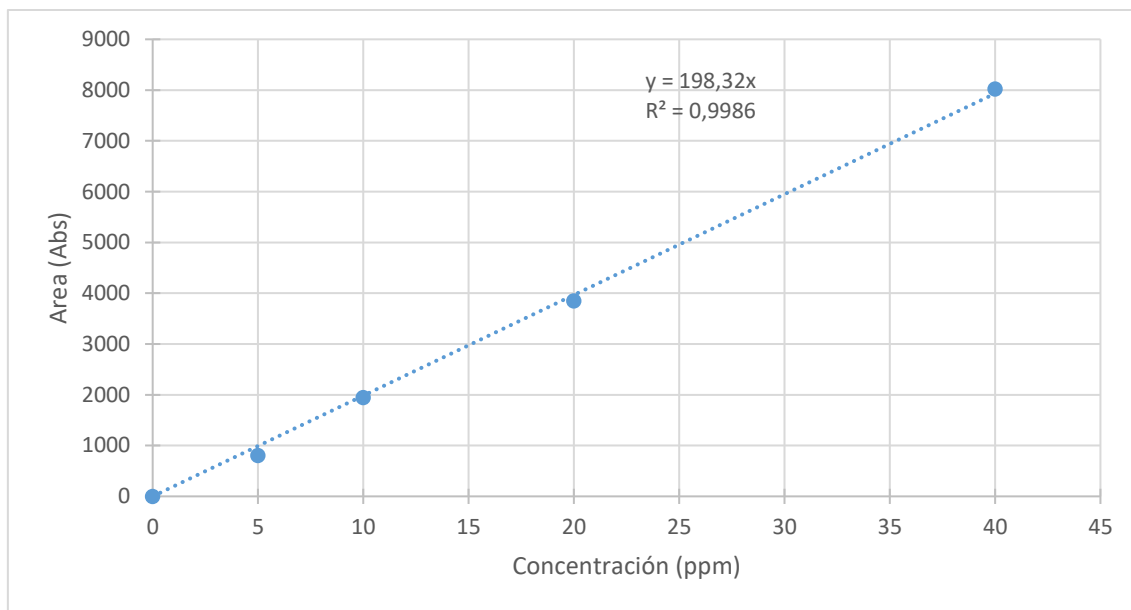


Gráfico 2. Recta de calibrado de la benzoquinona para el HPLC.

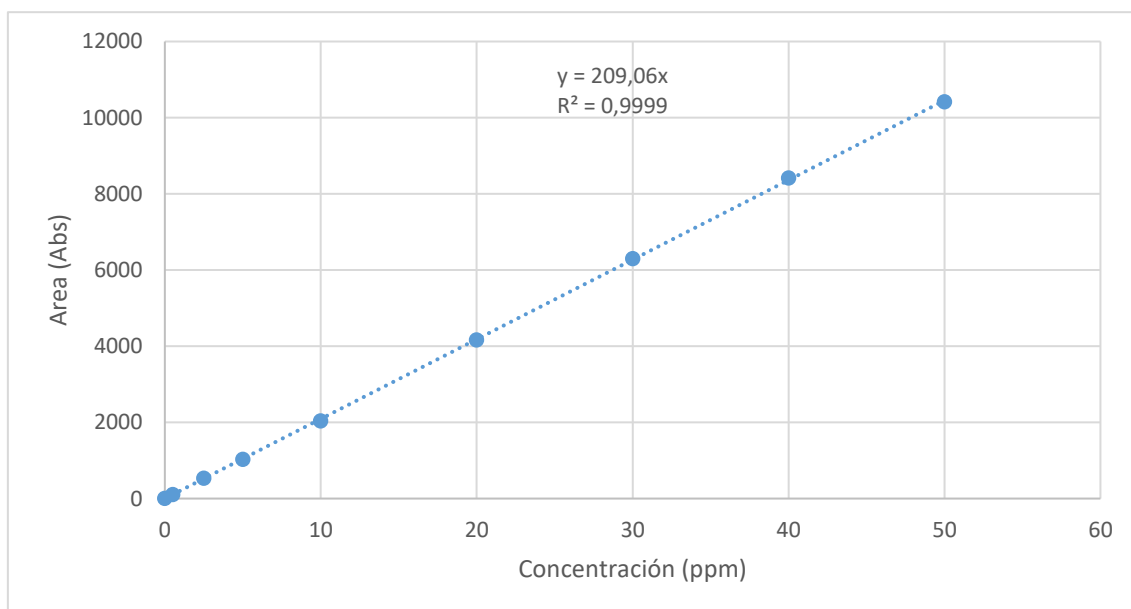


Gráfico 3. Recta de calibrado de la hidroquinona el HPLC

En los gráficos superiores se muestran las rectas de calibrado para los dos intermedios estudiados. Se consideran válidas debido a que el coeficiente de determinación (R^2) es superior a 0,99. Para contrarrestar el error del equipo, se desplaza la recta de calibrado para hacerla pasar por el 0. Gracias a las rectas obtenidas se obtienen las concentraciones de los intermedios analizados mediante el HPLC.

2.2.4. Determinación del pH

En este apartado se explicará el método de detección del pH mediante un pH-metro marca Crison modelo GLP22.

El pH-metro es un equipo científico que mide la actividad del protón hidrógeno en disoluciones acuosas, indicando la acidez o basicidad de una solución. El instrumento se basa en la diferencia de potencial existente entre un electrodo de pH y un electrodo de referencia. Por lo tanto, podemos identificar un pH-metro como un potenciómetro que mide el voltaje entre dos electrodos y muestra el resultado en el valor de pH correspondiente.

Antes de cada ensayo, se debe calibrar el instrumento para asegurar la precisión del equipo. Las calibraciones del pH-metro modelo Crison se realizan con la ayuda de dos soluciones tampón de pH 4 y 7.



*Ilustración 6. Ph-metro Crison modelo GLP22.
Fuente: www.citius.us.es*

3. Método Experimental

3.1. Diseño y montaje experimental del sistema

En este apartado se explica el montaje experimental, los materiales y reactivos empleados durante el experimento y la utilización de los diferentes métodos analíticos explicados anteriormente.

Los diferentes experimentos se pueden elaborar a escala de laboratorio y en planta piloto con capacidad para 15 litros. En nuestro caso, el sistema empleado es un reactor Batch de escala de laboratorio con un volumen de dos litros.

3.1.1. Montaje experimental

En la ilustración inferior se observa el montaje experimental para tratar 2L de la disolución problema.

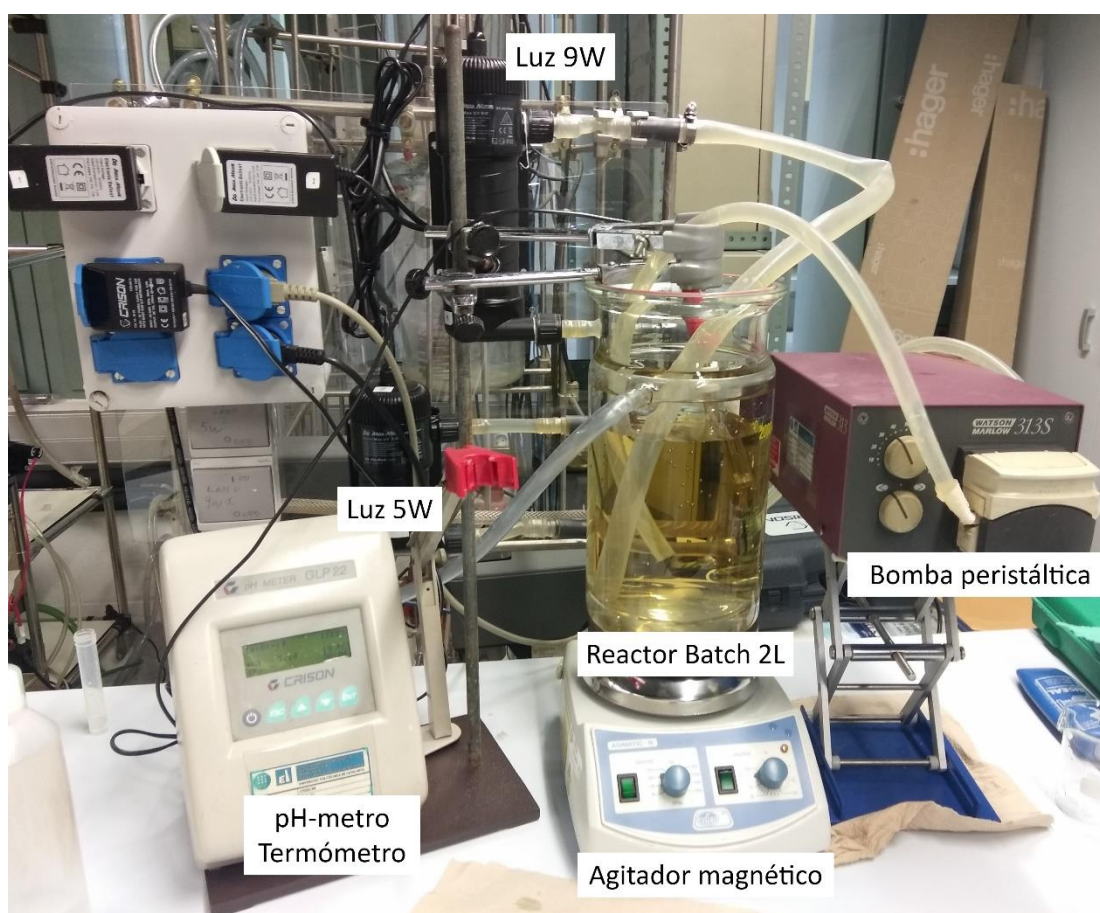


Ilustración 7. Montaje experimental reactor 2L. Fuente: propia

El montaje experimental está compuesto por:

- Un reactor Batch encamisado de dos litros de capacidad que se encuentra en constante recirculación.
- Un agitador magnético modelo Agimatic-N que permite la homogeneidad de la muestra.
- Una bomba peristáltica modelo Watson Marlow 313S que proporciona la continua recirculación de la disolución problema.
- Luz de 5W y 9W. En los experimentos realizados solo se ha utilizado luz de 5W.
- Un pH-metro Crison modelo GLP 22 y termómetro que facilitan el control de dos variables sumamente importantes para el buen funcionamiento de la reacción.

3.1.2. Materiales y reactivos

A continuación, se detallan los materiales y reactivos utilizados en la realización de los ensayos en el laboratorio.

Tabla 4. Materiales y reactivos utilizados.

MATERIALES	REACTIVOS
<ul style="list-style-type: none">- 13 matraces aforados de 10 mL- 13 matraces aforados de 15 mL- 5 matraces aforados de 100 mL- 1 matraz aforado de 500 mL- 2 matraces aforados de 1L- 2 vasos precipitados de 150 mL- 3 vasos precipitados de 250 mL- 1 probeta de 10 mL- 1 espátula- 9 tubos de ensayo- 1 gradilla- 1 mosca- 1 soporte universal- 1 vidrio de reloj- 1 balanza analítica- 1 espectrofotómetro- 2 cubetas de cuarzo- 1 lámpara de 5W- 1 reactor Batch de 2 litros- 1 pH-metro	<ul style="list-style-type: none">- 7 litros aproximados de agua destilada por ensayo- 1 litro total de agua miliQ- Hidroquinona- Benzoquinona- Peróxido de Hidrógeno- Metavanadato de amonio- Ácido clorhídrico al 37%- Soluciones para la calibración del pH- Sulfato de hierro (II) heptahidratado- Ácido ascórbico- Buffer solution- Fenantrolina- Metanol

<ul style="list-style-type: none"> - 2 agitadores magnéticos - 1 bomba peristáltica - 2 cronómetros - Parafilm - Analizador TOC - Micropipeta de 1000µL - Puntas de micropipeta de 1000µL - Eppendorf 	
---	--

3.1.3. Parámetros y variables del sistema

En este apartado, se enumeran las diferentes magnitudes del sistema de estudiado que se han modificado o fijado para poder estudiar la degradación del contaminante.

Para la realización del proyecto se han delimitado una serie de parámetros que permiten modelizar el sistema y estudiarlo en unas condiciones controladas.

Tabla 5. Parámetros del sistema de estudio

PARÁMETRO	VALOR
Concentración total del contaminante (mg/L)	40 mg/L
Concentración de Fe ²⁺ (mg/L)	7,5 mg/L
Capacidad del reactor (Litros)	2L
Tiempo de reacción (minutos)	120 minutos
Temperatura (°C)	25 °C
pH	2,8-3,2

Por otro lado, se ha modelizado el sistema en función de las siguientes variables:

Tabla 6. Variables del sistema

VARIABLE	VALOR
Contaminante	Benzoquinona o hidroquinona
Concentración de H ₂ O ₂	189 o 378 mg/L
Luz ultravioletada	Sin Luz o 5W

3.1.4. Procedimiento experimental y toma de muestras

Para optimizar y evitar errores en los diferentes experimentos realizados, se ha seguido un patrón que indica el procedimiento a seguir desde la preparación del experimento hasta la limpieza final de los equipos.

Preparación de los reactivos

Para la preparación del experimento se siguen una serie de pasos:

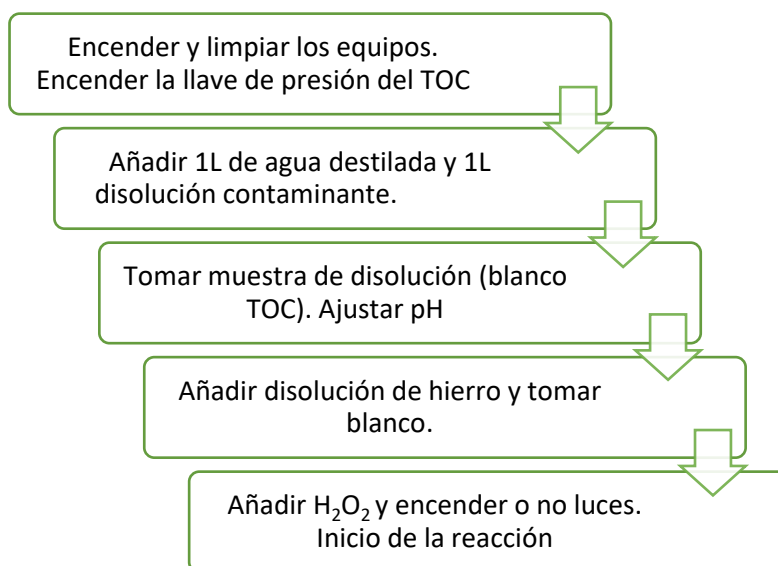


Ilustración 8. Preparación experimental.

Etapa 1: Encender los equipos y abrir la válvula de presión del TOC a 10 bares. Una vez los equipos estén encendidos se procede a la limpieza del reactor Batch con agua destilada. Se recirculan 2 litros de agua durante 10 minutos.

Etapa 2: Añadir un litro de agua destilada al reactor y se recircula durante 10 minutos. Pesar el contaminante con la balanza analítica y homogenizarlo con un litro de agua destilada en el agitador magnético. Cuando se haya mezclado, se vierte en el reactor y se recircula durante 10 minutos.

Etapa 3: Tomar muestra del reactor y medirla en el analizador del TOC para determinar la cantidad de carbono total inicial. Ajustar el pH de la disolución con ácido sulfúrico. El rango de pH óptimo durante el proceso se encuentra entre 2,8 y 3,2; en nuestro caso para minimizar la bajada inicial de pH se ajustan las reacciones a un pH aproximado de 3,1.

Etapa 4: Pesar el sulfato de hierro (II) heptahidratado en la balanza analítica y homogenizarlo con un poco de disolución mezcla. Añadir la disolución férrica a la mezcla y recircular durante 10 minutos. Transcurridos los 10 minutos, tomar muestra de la disolución para el blanco del hierro.

Etapa 5: Medir la cantidad de peróxido de hidrógeno en una probeta de 10 mL. Si el experimento a realizar es Fenton (en ausencia de luz), se añade el peróxido de hidrógeno al reactor y se inicia el ensayo. En el caso que sea Foto-Fenton (con luz), se enciende la lámpara de 5W y se añade el reactivo final.

Toma de muestras

Se han recogido muestras para medir la concentración de los reactivos y productos de la reacción en diferentes intervalos de tiempo. Para poder minimizar errores o imprecisiones en la toma de muestras se ha establecido un procedimiento experimental.

A continuación, explicaremos los procesos a seguir para la determinación del carbono total orgánico (TOC), peróxido de hidrógeno, hierro en disolución (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y la caracterización del contaminante mediante la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Determinación del TOC

En primer lugar, se numeran 9 tubos de ensayos de vidrio de 0 a 120 minutos por intervalos de 15 minutos. El tubo 0 hace referencia a la muestra sin reactivos, en otras palabras, al blanco; mientras que el resto hacen referencia a diferentes intervalos del experimento finalizando a las 2 horas.

Para determinar el TOC se llenan los tubos de ensayos con un volumen de muestra aproximado de 10-15 mL y se introducen en un cubo de hielo para detener la reacción. El aparato realiza 2-3 inyecciones para determinar el Carbono Total (TC) y 2-3 inyecciones para determinar el Carbono

Inorgánico (TIC). El proceso dura aproximadamente unos 15 minutos con lo que las medidas se realizan de manera continua.

Determinación del peróxido de hidrógeno

Se numeran 13 matraces aforados de 10 mL de la siguiente manera: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120. Estos números corresponden a los diferentes intervalos de tiempo dónde se mide la concentración de peróxido de hidrógeno. Seguidamente, se añade 1100 µL de metavanadato de amonio en cada matraz aforado y se enrasa el blanco con agua destilada.

Al iniciar el experimento se añade de 2 a 5 mL de disolución muestra en cada matraz. La cantidad añadida depende del peróxido de hidrógeno que esperamos obtener, ya que, si se añade una gran cantidad de muestra, parte del peróxido de hidrógeno no reacciona. De este modo, para establecer un patrón, del minuto 5 al 30 se añaden 3 mL de muestra, mientras que a partir del minuto 45 se añaden 4 mL. Una vez finalizado el experimento, se enrasan los matraces con agua destilada y se calcula la absorbancia del ion a 450 nm de longitud de onda.

Determinación del hierro

Para analizar la composición de los iones férricos y ferrosos se utilizan 13 matraces de 25 mL para cada ion y se numeran de la siguiente manera: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120. En cada matraz se introducen 1mL de disolución buffer y 0,5 mL de fenantrolina.

En el caso del ion férrico se añade además una cuchara pequeña de ácido ascórbico, este proceso convierte todo Fe^{3+} en Fe^{2+} , de forma que el hierro medido será el hierro total de la disolución. Para el blanco, enrasamos los matraces con la disolución del reactor una vez se ha recirculado el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Durante el experimento, se añaden 4 mL de muestra en cada matraz en el tiempo preciso y se agita para formar el complejo quelato. Para el ion ferroso, se deja reposar un minuto y se analiza con el espectrofotómetro a 510 nm de longitud de onda. El hierro total se determina al finalizar el experimento y si se resta con el ion ferroso se obtiene el ion férrico.

Determinación de la molécula mediante HPLC

Para caracterizar la muestra se debe purgar y/o limpiar el cromatógrafo durante 15 minutos y eliminar el posible aire o suciedad acumulada en la columna cromatográfica. Las muestras se inyectan con una jeringa de 40 µL cuidadosamente para evitar posibles burbujas de aire que podrán dañar el equipo y obtener una lectura incorrecta.

Tanto la benzoquinona como la hidroquinona se descomponen a una gran velocidad, consumiéndose durante los tres primeros minutos de la reacción. Por lo tanto, para poder observar la degradación de la molécula se numeran los viales: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y se añade 0,5 mL de metanol en cada vial.

El metanol se utiliza para detener la reacción en un preciso momento. La cantidad de metanol/muestra utilizada es clave para obtener unos resultados coherentes, debido a que un alto porcentaje de metanol favorecerá la conversión de la benzoquinona a hidroquinona y viceversa. Por contraste, un bajo porcentaje de metanol no conseguirá paralizar toda la reacción. Otro factor importante es que el tiempo de transición entre la toma de muestra y la caracterización de la molécula debe ser el menor posible para evitar la descomposición de la partícula.

Limpieza de los equipos

Al finalizar el experimento se deben limpiar y desconectar todos los equipos y materiales utilizados. Para ello realizaremos las siguientes tareas:

- Limpiar y purgar el cromatógrafo durante 15 minutos.
- Limpiar 6 veces los aparatos y herramientas utilizados con agua destilada. No se utiliza jabón para las limpiezas diarias.
- Limpiar el reactor Batch con 2 litros de agua destilada durante 10 minutos.
- Para limpiar el analizador de TOC se realizan 20 inyecciones de agua destilada, este proceso tiene una duración aproximada de 40 minutos.

Antes de salir del laboratorio, se deben desconectar todos los equipos y cerrar la válvula de presión.

3.2. Seguridad y medio ambiente

A continuación, se detallan las medidas de seguridad necesarias para proceder de forma correcta y segura durante el desarrollo del experimento.

Debemos seguir las normas generales de seguridad en el laboratorio y analizar los reactivos y utensilios empleados durante la ejecución del experimento.

3.2.1. Seguridad general del laboratorio

Normas de seguridad en el laboratorio:

- No se puede comer, beber ni fumar en el laboratorio.
- Siempre se debe llevar bata, guantes y gafas de protección dentro del laboratorio.

- Se debe mantener ordenada y limpia la zona de trabajo para reducir el riesgo de derramamiento y rotura de materiales en el laboratorio.
- Guardar la ropa de abrigo y cualquier objeto personal en la zona habilitada.
- Llevar el pelo recogido.
- No llevar anillos, pulsera o pendientes.
- Lavarse las manos antes y después de cada experimento.
- En caso de producirse un accidente, quemadura o lesión, se debe comunicar al técnico de seguridad
- Conocer el lugar dónde se encuentran los extintores, duchas y salidas de emergencia.
- Nunca se deben manipular reactivos sin haberse leído antes su ficha de seguridad. (Ver Anexo 3)
- Los productos que desprendan vapores tóxicos o inflamables se deben manipular en la vitrina de seguridad y evitar la exposición de los reactivos a llamas, chispas y a temperaturas elevadas.
- Los reactivos se deben almacenar en recipientes especiales, protegidos del sol y con su correspondiente etiquetado.
- No devolver un reactivo al recipiente original.

Normas de seguridad en referencia al material de vidrio:

- En el caso particular del vidrio, nunca se debe manipular materiales defectuosos, rotos o con algún golpe, que pueden provocar al manipularlos, cortes y posibles irritaciones o quemaduras en la piel en función del contenido del recipiente.
- En caso de que rotura, se debe proceder a retirar el material con cuidado tirándolo en el sitio correspondiente y asegurarnos que no permanezca ningún cristal.

Normas de seguridad en lámparas ultravioletadas

Las radiaciones ópticas de las lámparas presentan un riesgo potencial por los ojos y la piel. Es por ese motivo, que es muy importante protegerlos ante los efectos nocivos de las radiaciones.

- Minimizar el tiempo de exposición en contacto con la radiación UV.
- Siempre seguir las instrucciones de uso del fabricante.
- Traer gafas de protección con filtros adecuados para protegerlos los ojos de las radiaciones.
- Cubrir el cuerpo con la bata y pantalones largos, para evitar quemaduras en la piel. Las radiaciones por debajo de longitudes de onda de 400 nm provocan desde simple irradiaciones hasta quemaduras profundas. Las longitudes de onda entre 280 y 300 nm son las más peligrosas por la piel y provocan un elevado riesgo cancerígeno.
- Al estar conectadas en la red eléctricas y encontrarse dentro del reactor que cuenta con agua, se debe extremar las precauciones para evitar el riesgo.

3.2.2. Medio ambiente y sostenibilidad

Con el objetivo de minimizar el impacto ambiental se debe tener en cuenta la información de las fichas de seguridad (Anexo 3).

- No se debe lanzar ningún reactivo por el desagüe o pica para evitar la contaminación en aguas subterráneas y superficiales.
- Cada residuo se debe verter en el recipiente adecuado para facilitar su posterior reciclaje.
- Los reactivos sobrantes no se deben verter en el recipiente original, sino que se deben depositar en los bidones habilitados.

4. Diseño experimental y resultados

4.1. Diseño experimental

Para poder tener un orden y control de todos los ensayos realizados en el laboratorio, se han nombrado de la siguiente manera:

Contaminante_ppContaminante_ppmHierro_ppmH₂O₂_Luz_Fecha

El diseño experimental está compuesto por tres etapas:

- Ensayos preliminares: Son todos los ensayos que se elaboran para familiarizarse con el laboratorio, los equipos y comprobar la eficiencia del tratamiento oxidativo.
- Experimentos blancos: Son todos los ensayos en los cuales no se ha utilizado un reactivo.
- Diseño experimental: Son todos los ensayos realizados para comprobar el efecto de las diferentes variables en la degradación de los contaminantes.

4.1.1. Ensayos preliminares

En las primeras sesiones de laboratorio se realizan diferentes ensayos preliminares en compañía de diferentes técnicos para familiarizarse con el uso de los diferentes equipos a utilizar (HPLC, analizador de TOC, Espectrofotómetro, etc)

Para conseguir fluidez durante todo el proceso fueron necesarios una serie de experimentos, que sirvieron para determinar la metodología de uso más correcta y las condiciones óptimas de trabajo. Estos experimentos sirven para establecer el protocolo o patrón a seguir en el método experimental, como para comprobar la eficacia de la reacción Fenton y Foto-Fenton.

4.1.2. Experimentos Blancos

Se realizan diferentes experimentos blancos para comprobar si es necesario la utilización de todos los reactivos (peróxido de hidrógeno y hierro) en la descomposición de los contaminantes (hidroquinona y benzoquinona) tanto para la reacción Fenton (ausencia de luz) como la Foto-Fenton (con luz).

4.1.3. Diseño experimental

La degradación del contaminante mediante la reacción Foto-Fenton consiste en un sistema multifactorial, ya que no depende de una sola variable, si no que la degradación varía en función de diferentes factores. En nuestro estudio, se han mantenido constantes todos los parámetros exceptuando dos variables: la cantidad de peróxido de hidrógeno y la utilización o no de luz.

Todos los experimentos elaborados se han duplicado o triplicado para verificar la validez de los resultados obtenidos.

La concentración de hierro se ha mantenido constante a 7,5 mg/L. La concentración no puede superar la máxima permitida (10 mg/L) en el decreto 130/2003 que da cumplimiento a lo que prevé la ley 19.1 de la Ley 6/1999, de 12 de julio, de ordenación, gestión y tributación del agua. [7]

La temperatura de la reacción se ha mantenido constante a 25 ± 3 °C, ya que es un parámetro que influye en la descomposición del contaminante. Un aumento de la temperatura favorece la velocidad de la reacción, sin embargo, a temperaturas elevadas favorece también la dismutación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. [8]

La presente investigación se centra en los intermedios del paracetamol: hidroquinona y benzoquinona. Puesto que se quiere estudiar el comportamiento de estos intermedios en las mismas condiciones utilizadas que en el estudio del paracetamol, se ha tomado como concentración inicial un total de 40 ppm de contaminante.

Se ha escogido una concentración de peróxido de hidrógeno de 189 ppm que corresponde a la cantidad estequiométrica cuando se tratan 40 ppm de paracetamol. Al no tratarse de una reacción perfecta, ya que podemos encontrar reacciones competitivas o secundarias, también se han realizado experimentos con doble concentración de peróxido de hidrógeno, 378 ppm. En el caso de la luz, se decidió hacer los ensayos en presencia de luz de 5W o en ausencia de luz.

Hay que tener en cuenta que los ensayos se han elaborado con hidroquinona y/o benzoquinona, cuyas concentraciones estequiométricas son ligeramente inferiores, 161 y 151 ppm respectivamente. En el anexo 2 se encuentra el cálculo estequiométrico de los dos intermedios.

4.2. Resultados experimentales

Una vez definida la metodología experimental a seguir, se inicia el trabajo en el laboratorio. Para facilitar una valoración completa y coherente se normalizan los datos y, posteriormente, se grafican.

En la tabla 7 se muestran todos los experimentos realizados con su correspondiente nomenclatura dónde se identifica el tipo de contaminante utilizado, la concentración del contaminante, la concentración de hierro, la concentración de peróxido de hidrógeno, la utilización o no de luz y la fecha de realización del experimento. En cuanto a la nomenclatura, la hidroquinona se indica como HYD, mientras que la benzoquinona se indica como BZQ. La concentración total de contaminante a descomponer siempre será 40 ppm.

Tabla 7. Experimentos realizados

Tipo de experimento	Código	[Fe] mg/L	[H2O2] mg/L	Luz Watts
Experimentos Blancos	HYD_40_0_189_OFF_141118	0	189	0
	HYD_40_0_189_ON_211118	0	189	5
	BZQ_40_0_189_ON_221118	0	189	5
	BZQ_40_0_378_ON_231118	0	378	5
	HYD_40_0_0_ON_261118	0	0	5
	HYD_7.5_0_ON_271118	7,5	0	5
Ensayos preliminares	HYD_40_7.5_189_OFF_301018	7,5	189	0
	HYD_40_7.5_189_ON_311018	7,5	189	5
	HYD_40_7.5_189_ON_021118	7,5	189	5
	BZQ_40_7.5_189_OFF_081118	7.5	189	0
	BZQ_40_7.5_189_ON_071118	7.5	189	5
Diseño experimental	HYD_40_7.5_189_OFF_051118	7,5	189	0
	HYD_40_7.5_189_OFF_041118	7,5	189	0
	HYD_40_7.5_189_ON_201118	7.5	189	5
	HYD_40_7.5_189_ON_160119	7.5	189	5
	HYD_40_7.5_189_ON_070219	7.5	189	5
	HYD_40_7.5_378_OFF_151119	7.5	378	0
	HYD_40_7.5_378_OFF_041219	7.5	378	0
	HYD_40_7.5_378_ON_291119	7.5	378	5
	HYD_40_7.5_378_ON_031219	7.5	378	5
	BZQ_40_7.5_189_ON_191118	7.5	189	5
	BZQ_40_7.5_189_ON_140119	7.5	189	5
	BZQ_40_7.5_189_ON_060219	7.5	189	5
	BZQ_40_7.5_378_OFF_101219	7.5	378	0
	BZQ_40_7.5_378_OFF_071219	7.5	378	0
	BZQ_40_7.5_378_ON_111219	7.5	378	5

	BZQ_40_7.5_378_ON_131219	7.5	378	5
	HYD/BZQ_20/20_7.5_189_ON_051219	7.5	189	5
	HYD/BZQ_20/20_7.5_189_ON_110219	7.5	189	5

Entre los experimentos blancos (los 6 primeros de la tabla 7 marcados en gris), los ensayos preliminares (5 ensayos marcados en naranja) y el diseño experimental se han realizado un total de 29 experimentos. Para facilitar la identificación de las condiciones experimentales las figuras se representan de la siguiente manera:

- Se representa con un círculo cuando la concentración inicial del peróxido de hidrógeno sea 189 ppm.
- Se representa con un rombo cuando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sea 378 ppm.
- Se representa con un cuadrado cuando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno es nula.
- Si el experimento realizado es Foto-Fenton (con luz) se representa con un icono relleno.
- Si el experimento realizado es Fenton (ausencia de luz) se representa con un icono vacío.
- Todas las medianas se representan en color amarillo.

4.3. Ensayos preliminares

Antes realizar los blancos y los ensayos correspondientes al diseño experimental, se elaboran una serie de experimentos para comprobar la efectividad de las reacciones Fenton y Foto-Fenton y el funcionamiento de todos los equipos. Para ello se realizan los siguientes experimentos:

- HYD_40_7.5_189_OFF_301018
- HYD_40_7.5_189_ON_311018
- HYD_40_7.5_189_ON_021118
- BZQ_40_7.5_189_OFF_081118
- BZQ_40_7.5_189_ON_071118

Se elaboran cinco experimentos a una temperatura de 25 °C y concentración de hierro y peróxido de hidrógeno de 7,5 y 189 ppm respectivamente. Se realiza un experimento con luz y en ausencia de luz para cada intermedio elaborando otra repetición, en el caso de la hidroquinona, para comprobar la validez de los resultados obtenidos.

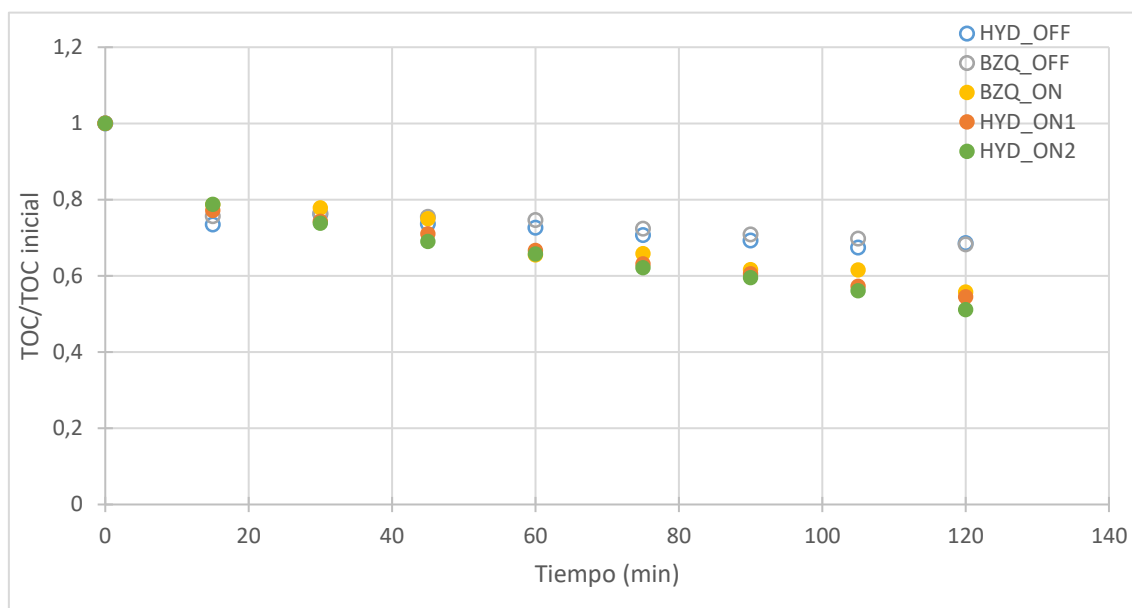


Gráfico 4 Comparativa del TOC para los experimentos preliminares.

En el gráfico 4 se observa que la materia orgánica tiene una rápida degradación, de un 20% en los primeros 15 minutos, y posteriormente, la reacción sucede a una menor velocidad. En el caso de los experimentos sin luz, se observa que después del minuto 15 la mineralización del contaminante es prácticamente constante, solo se obtiene una degradación del TOC de aproximadamente un 10%. Cuando se aplica radiación UV, la reacción sucede a una mayor velocidad. Se observa una degradación de un 20% a partir del minuto 15, sin embargo, se esperaba una mayor descomposición del componente orgánico.

Aunque se aprecia una degradación similar de los dos intermedios, la mineralización de la hidroquinona sucede a una mayor velocidad.

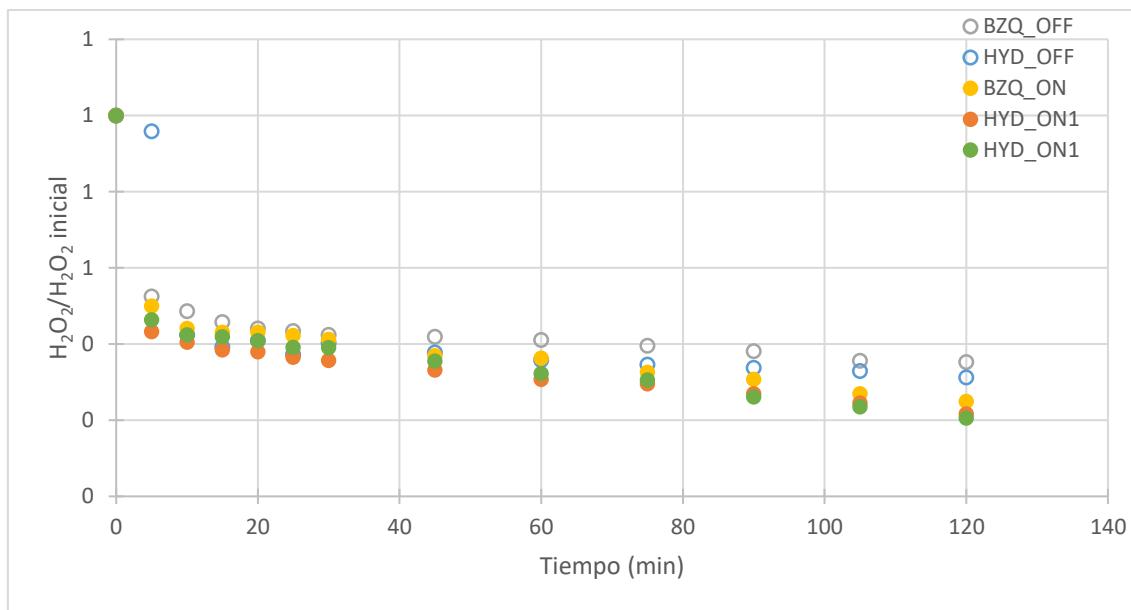


Gráfico 5. Comparativa del peróxido de hidrógeno para los experimentos preliminares.

En los 10 primeros minutos, se observa un gran consumo de peróxido de hidrógeno, ya que en ese intervalo de tiempo es dónde se forman más radicales hidroxilos. A partir de ese momento, la reacción transcurre a una menor velocidad, por lo tanto, tanto la formación de radicales hidroxilos como la degradación de la materia orgánica es menor para ambos casos. En ningún caso se llega a consumir todo el peróxido de hidrógeno por lo que la reacción aún no ha finalizado.

En el caso de los experimentos con luz, existe un mayor consumo de reactivo, un 80% aproximadamente. Esta diferencia se debe a que en los experimentos con luz sucede la reacción Foto-Fenton, por lo que se forman más radicales hidroxilos. Para una potencia de 5W se esperaba un mayor consumo del peróxido de hidrógeno, ya que la luz es un factor clave en la degradación de la materia orgánica.

La constante de velocidad de degradación entre los dos tipos de reacciones, Fenton-like y Foto-Fenton son muy diferentes, siendo en los experimentos con radiación ultravioleta dónde la velocidad de degradación es superior. Como hemos podido observar en el gráfico 4 y 5, la mineralización del intermedio es similar para ambos casos, por lo tanto, se procedió a evaluar el montaje experimental para verificar que todos los equipos se encontraban en buen estado.

Como se observa en la ilustración 9, se ha utilizado una lámpara dañada en el montaje experimental por lo que no se ha generado la potencia requerida de 5 W durante los experimentos.

Que la lámpara no genere los 5 W explica porque la reacción Foto-Fenton es más lenta de lo esperado, lo que provoca que el reactivo no se consuma totalmente ni que la materia orgánica se degrade lo teóricamente esperado.

Gracias a los ensayos preliminares pudimos establecer que parte del montaje experimental se encontraba dañado y, por lo tanto, que los datos obtenidos en los experimentos con luz no eran válidos para el estudio. Se utilizó otra lámpara para el montaje experimental y se repitieron los experimentos no válidos obteniendo el siguiente resultado:



Ilustración 9. Lámpara 5W dañada.
Fuente: propia.

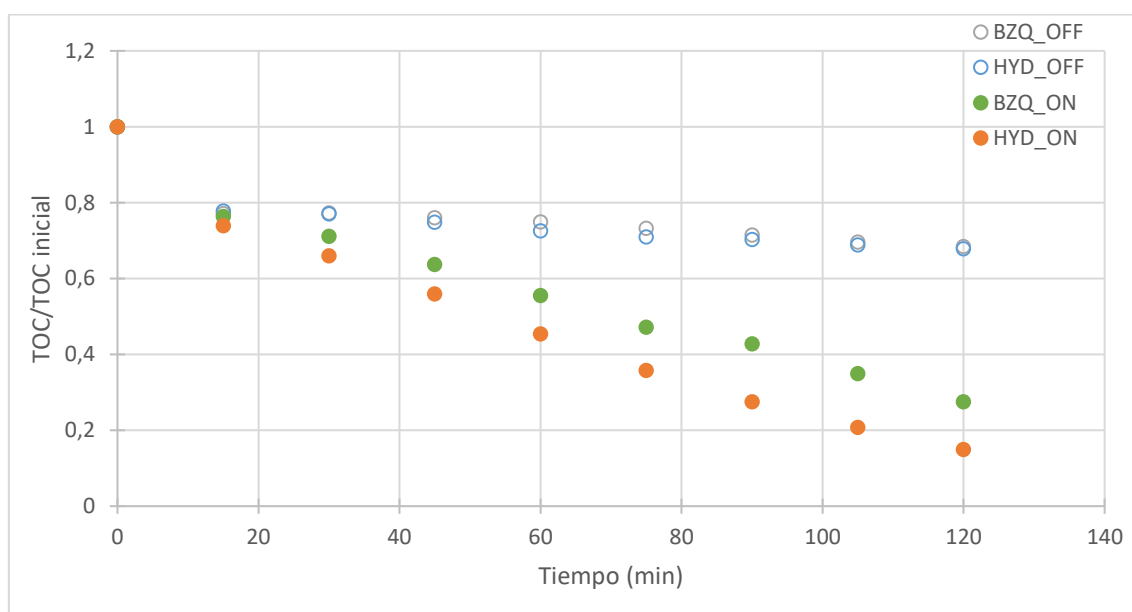


Gráfico 6. Comparativa de la degradación del TOC con y en ausencia de luz para los dos intermedios

En el gráfico 6 se muestran los resultados obtenidos para la hidroquinona y la benzoquinona a una concentración de 40 ppm, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y 7,5 ppm de hierro. Se muestran las medias de tres repeticiones realizadas para cada experimento (Ver Anexo 4 para todas las repeticiones y medias elaboradas).

Si se aplica radiación ultravioletada de 5W se logra una degradación del carbono total orgánico del 85% y del 75% aproximadamente en el caso de la hidroquinona y la benzoquinona respectivamente.

Mientras tal y como se observa en el gráfico 4, cuando la luz estaba dañada solo se lograba una degradación del 45% aproximadamente.

Se concluye que el método Fenton y Foto-Fenton es efectivo para el nuevo diseño experimental y se inicia la realización de los ensayos blancos y el diseño experimental.

4.4. Experimentos blancos

En primer lugar, se han realizado una serie de experimentos blancos para comprobar el comportamiento del TOC en ausencia de uno o ambos reactivos.

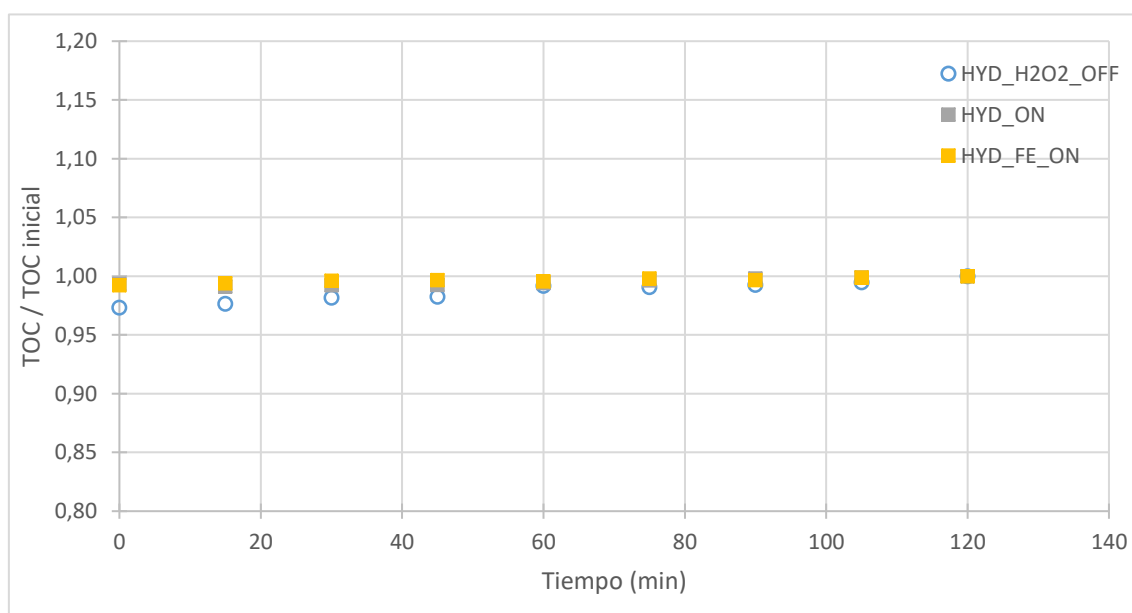


Gráfico 7. Comparativa de la degradación del TOC de los experimentos blancos

En el gráfico 7 se muestran los experimentos blancos elaborados con la hidroquinona. Se han obtenido resultados muy parecidos para la benzoquinona debido a la similitud entre las dos moléculas.

Se observa un valor de TOC constante para todos los experimentos, aunque se aprecia una ligera diferencia debido al error de la propia máquina de medición. En el caso de que la radiación luminosa tuviese una longitud de onda inferior a 190nm se esperaría una degradación de la materia orgánica ya que se produciría fotólisis.

Un proceso que hay que tener en cuenta es el UV/peróxido de hidrógeno explicado en el apartado 1.5.1. Este proceso se produce paralelamente a la reacción Foto-Fenton ya que sucede cuando existe un exceso de peróxido de hidrógeno y radiación UV a 254 nm.

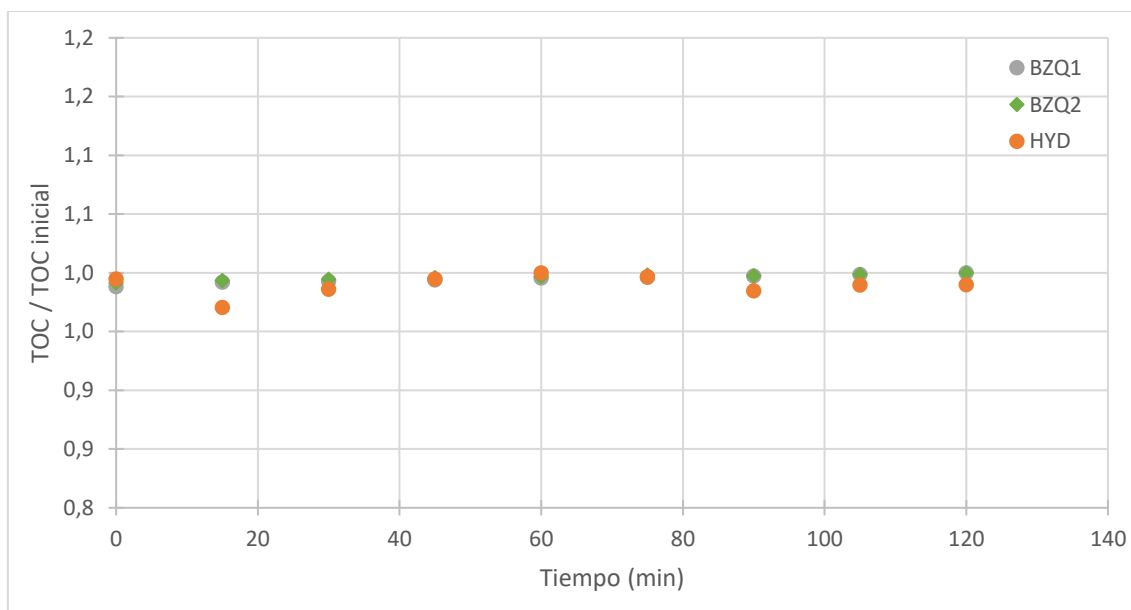


Gráfico 8. Comparación del proceso UV/peróxido de hidrógeno

En el gráfico 8 se muestran los tres procesos realizados con peróxido de hidrógeno (189 y 378 ppm) y luz a 5W. Este proceso necesita una gran cantidad de oxidante debido a la baja sección eficaz de absorción de peróxido de hidrógeno a 254 nm además de una fuerte potencia de luz que aceleraría la reacción. En nuestras condiciones y como se observa en el gráfico 8, no existe mineralización del intermedio y podemos considerar menospreciable la interacción debida al proceso (UV/H₂O₂ a 254 nm).

4.5. Diseño experimental

Una vez se ha comprobado que los reactivos por separado no producen ninguna mineralización se inicia el diseño experimental para estudiar las condiciones óptimas del proceso.

4.5.1. Media de los experimentos

Para poder corroborar los datos obtenidos en el laboratorio se han repetido todos los experimentos y se ha elaborado una media para cada serie de ensayos

A continuación, se muestran todos los experimentos elaborados con la benzoquinona a una concentración de peróxido de hidrógeno de 189 ppm y con luz. El resto de figuras para cada serie experimental con todas las repeticiones elaboradas y sus medias se encuentran en el anexo 4.

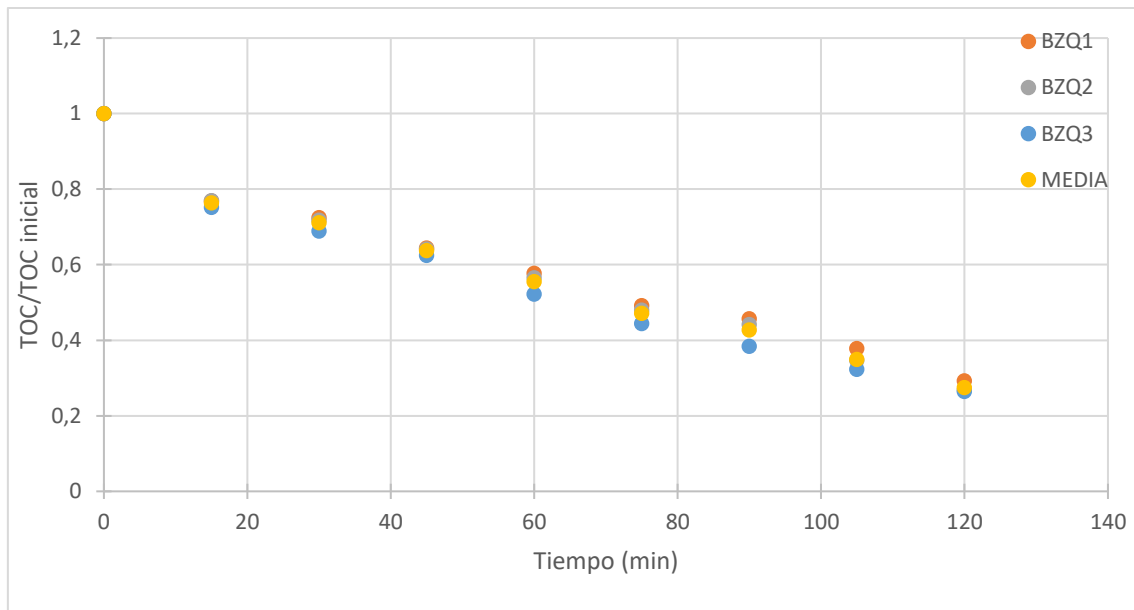


Gráfico 9. Representación de la degradación del TOC para los ensayos y mediana de la benzoquinona a 189 ppm de peróxido de hidrógeno y luz.

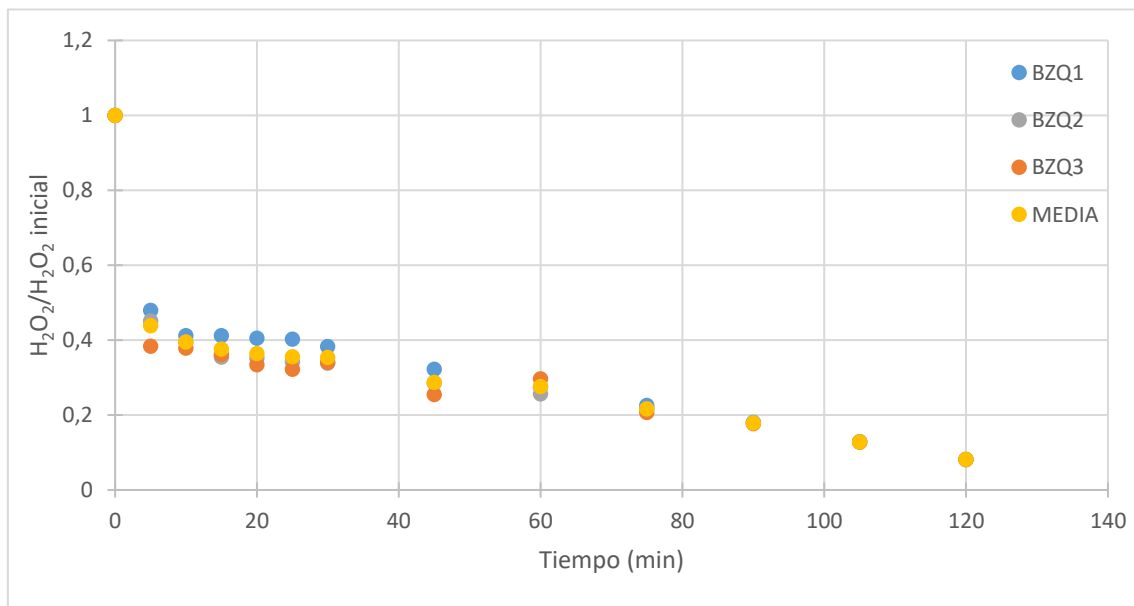


Gráfico 10. Representación de la degradación de peróxido de hidrógeno para los ensayos y mediana de la benzoquinona a 189 ppm de peróxido de hidrógeno y luz

Como se observa tanto en el gráfico 9 como en el 10, los datos experimentales obtenidos para los tres ensayos son semejantes y no se observan grandes desviaciones. Para verificar la fiabilidad, se ha calculado el error relativo de cada experimento. El error relativo (Er) es el cociente entre el valor obtenido menos el valor exacto dividido entre el valor exacto. Se ha calculado el porcentaje del error relativo mediante la siguiente fórmula:

$$Er = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} * 100\% \quad (23)$$

En nuestro caso, se considera como valor exacto o real a la media de los tres experimentos.

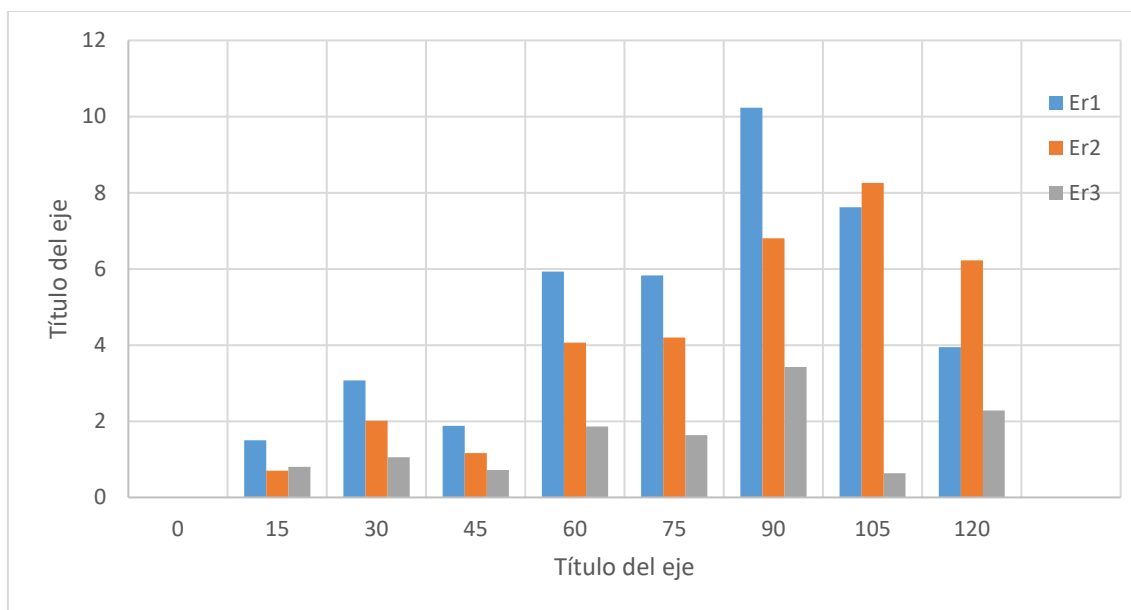


Gráfico 11. Error relativo del TOC para los ensayos elaborados con benzoquinona con 189 ppm de peróxido de hidrógeno y luz.

Con solo tres experimentos no se puede hacer un buen estudio estadístico, ya que no proporciona una gran fiabilidad para descartar datos. Contabilizando que se ha tomado como valor exacto la media de tres ensayos, aun obteniendo un error relativo de un 10% en alguna medida, se consideran válidos los datos experimentales. Se consideran válidos los datos obtenidos siempre y cuando no se obtenga una gran desviación entre los ensayos de una misma serie.

La pequeña diferencia entre los datos es debida a errores aleatorios o humanos que han podido surgir por:

- El tiempo exacto en parar la reacción. Es extremadamente difícil parar la reacción en un mismo segundo en cada experimento. Esto provoca que la medida no se produzca exactamente en el mismo momento de la reacción con lo que podría provocar errores.
- Condiciones ambientales.
- PH inicial. Aunque el pH inicial siempre se encuentra dentro del rango óptimo (2,8 a 3,2), no es idéntico para cada ensayo.
- Errores sistemáticos o de la propia máquina de medición.
- Errores humanos en la toma de muestra o medición de los reactivos.
- Diferentes errores aleatorios que han podido surgir durante la elaboración del ensayo.

4.5.2. Efecto del contaminante utilizado e influencia de la luz

A continuación, se discuten los resultados obtenidos en el laboratorio. Para visualizar con mayor claridad la diferencias entre las diferentes condiciones experimentales, se representan y se comparan las medias experimentales de cada serie de ensayos.

Tal y como se indica en el diseño experimental, los experimentos se han modificado en función de dos variables, luz y cantidad de peróxido de hidrógeno para cada intermedio.

En primer lugar, se discutirá el efecto de la luz y del contaminante utilizado a una concentración de peróxido de hidrógeno de 189 ppm para los ensayos realizados a partir de la hidroquinona y la benzoquinona.

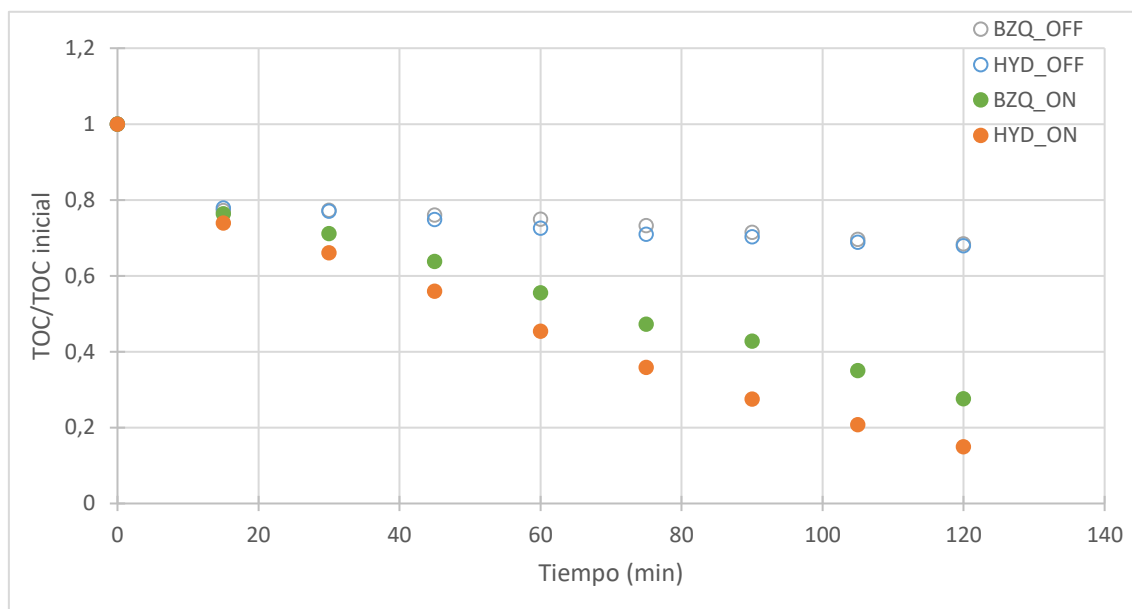


Gráfico 12. Comparativa de la degradación del TOC con luz y en ausencia de luz para los dos intermedios.

En el gráfico 12 se muestra la evolución del carbono orgánico total durante dos horas, a una concentración de peróxido de hidrógeno, hierro y contaminante constante de 189, 7,5 y 40 ppm respectivamente. Los cuatro experimentos tienen una degradación muy elevada para los primeros 15 minutos, donde se producen una gran cantidad de radicales hidroxilos provenientes de la reacción Fenton.

A partir del minuto 15, se observa una gran diferencia entre los experimentos elaborados con luz y los experimentos en ausencia de radiación ultravioleta. En los últimos, predomina la reacción Fenton-like que posee una constante de velocidad muy pequeña y una degradación muy lenta. La mineralización es prácticamente constante, de un 10% aproximadamente. Como se había estudiado, existe una similitud en la degradación de la materia orgánica para los dos intermedios, transcurriendo a una mayor velocidad la mineralización de la hidroquinona.

Cuando a los experimentos se aplica una radiación ultravioleta, la degradación del TOC es mucho más efectiva, ya que suceden simultáneamente la reacción Fenton y Foto-Fenton. En este caso, la hidroquinona se mineraliza un 85% mientras que la benzoquinona se degrada hasta un 72,5%.

Si se observa la estructura de ambas moléculas, podemos concluir que la diferencia en la mineralización de los intermedios se produce debido al enlace doble entre el carbono y el oxígeno

presente solo en la benzoquinona. Los enlaces dobles necesitan más poder oxidativo para romperse, con lo que, como se aprecia en el gráfico 7, la hidroquinona se mineraliza a una mayor velocidad.

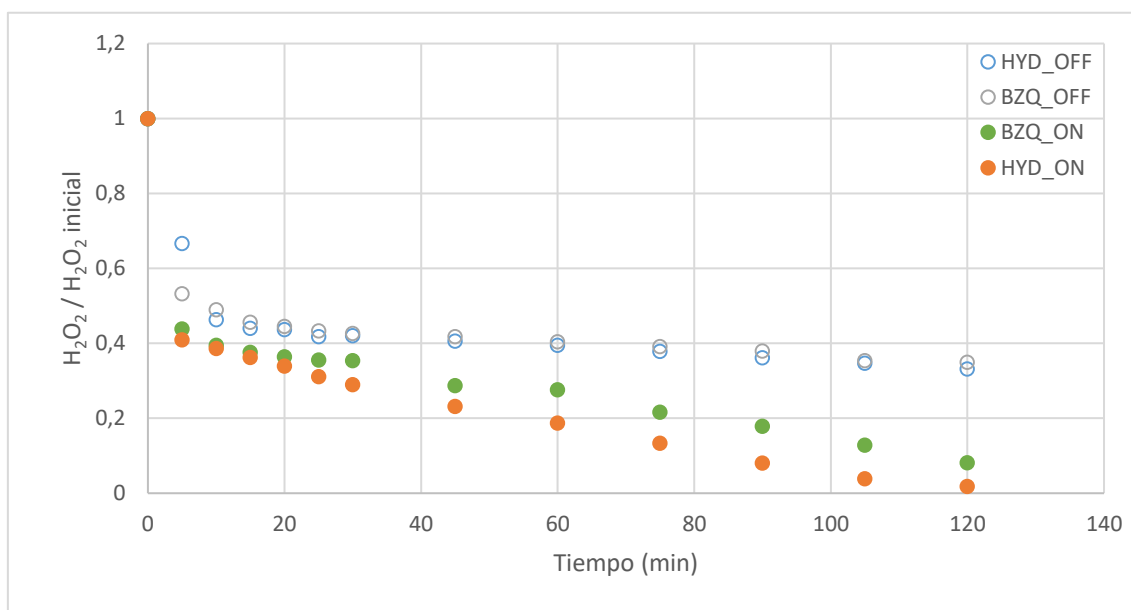


Gráfico 13. Comparativa de la degradación del peróxido de hidrógeno con y en ausencia de luz para los dos intermedios

En el gráfico 13 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno durante el transcurso de dos horas para los experimentos elaborados a una concentración conocida de peróxido de hidrógeno, hierro y contaminante de 189, 7.5 y 40 ppm respectivamente. En los primeros 15 minutos se aprecia un consumo del 50% de peróxido de hidrógeno debido a que, como se ha comentado anteriormente, se producen una gran cantidad de radicales hidroxilos. A partir del minuto 15, la mineralización del contaminante es muy lenta y el consumo de peróxido de hidrógeno es prácticamente nulo.

En los experimentos con luz, se consume 98% y 92% del reactivo para la hidroquinona y la benzoquinona respectivamente. La diferencia de consumo se encuentra relacionada con la mineralización de cada intermedio, ya que una mayor degradación de materia orgánica se asocia a un mayor consumo de radicales hidroxilos. En el caso de la hidroquinona, al consumirse prácticamente todo el reactivo, la reacción termina en 2 horas; mientras que para la benzoquinona la reacción aún no ha finalizado.

Como se ha observado, el intermedio se degrada con mayor facilidad para los ensayos realizados con una potencia de luz de 5W.

Para poder verificar el buen funcionamiento de la reacción se analiza el consumo del hierro para un experimento de cada intermedio. Se muestra el consumo del ion férrico y ferroso para los siguientes experimentos:

- Gráfico 14: HYD_40_7.5_189_ON_20118
- Gráfico 15: BZQ_40_7.5_189_ON_191118

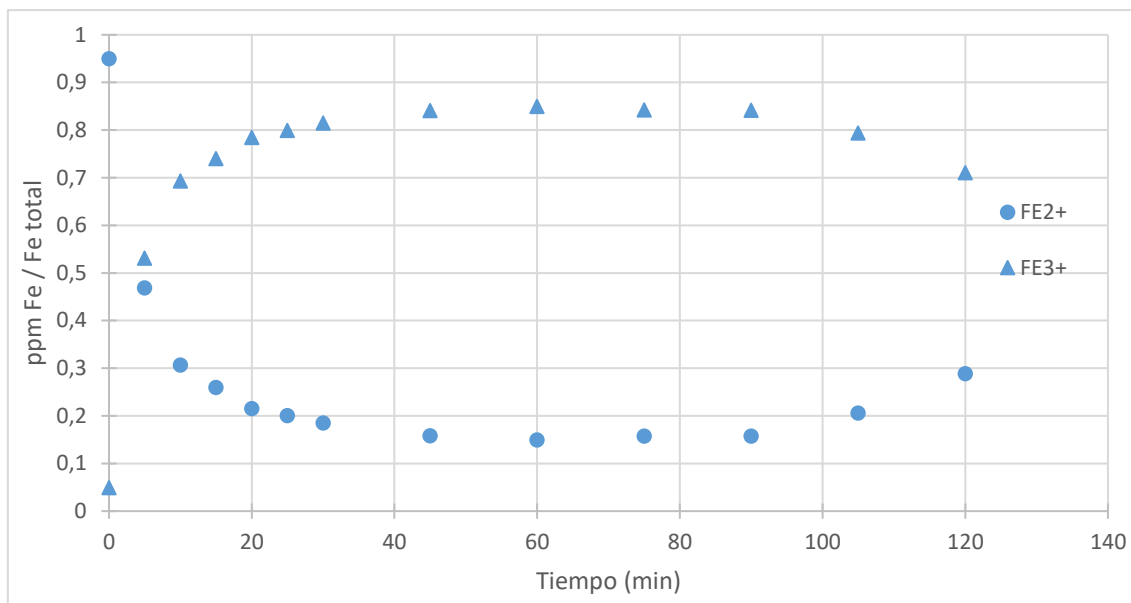


Gráfico 14. Hierro total vs tiempo para la hidroquinona

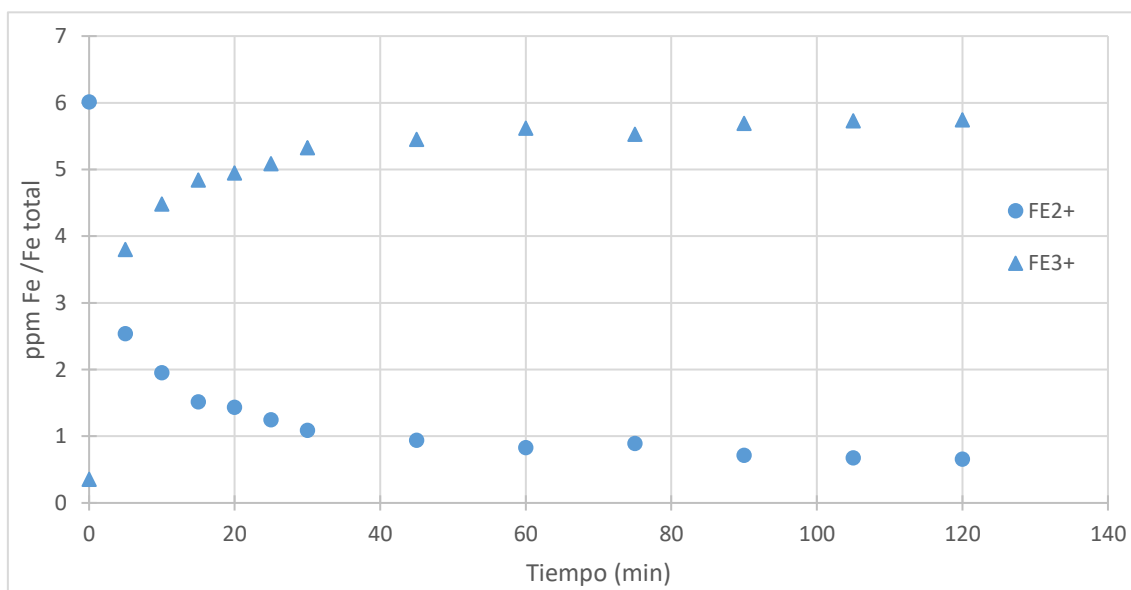


Gráfico 15. Hierro total vs tiempo para la benzoquinona

En el gráfico 14 y 15 se muestra el consumo de los iones férricos y ferrosos para la hidroquinona y la benzoquinona respectivamente. Los experimentos se han elaborado a temperatura ambiente y una concentración inicial de contaminante de 40 ppm, 7,5 ppm de hierro, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y con radiación ultravioleta

Para asegurar el correcto funcionamiento de la reacción, el hierro total debe mantenerse constante. Si no sucede, sería un indicador de que el hierro forma complejos y precipita debido a los siguientes posibles motivos:

- El pH no se encuentra en el rango óptimo
- La disolución reacciona con partes del montaje experimental.

Se observa un hierro total constante para los dos ensayos estudiados.

La concentración de hierro se puede encontrar en estado reducido, ion ferroso (Fe^{2+}) o en estado oxidado, ion férrico (Fe^{3+}) en medio acuoso. Al inicio del experimento, el hierro se encuentra en su forma reducida, debido a que el reactivo inicial es el sulfato de hierro (II) heptahidratado. Mientras persista peróxido de hidrógeno en la disolución, el ion ferroso se oxidará a ion férrico. Una vez se ha consumido el peróxido de hidrógeno y la reacción ha finalizado, el hierro recupera su forma reducida.

En la gráfica 14, la reacción finaliza y hay un déficit de peróxido de hidrógeno, en consecuencia, el ion ferroso ya no se transforma a ion férrico. En cambio, para la benzoquinona, la reacción aún no ha finalizado por lo que se sigue formando ion férrico.

4.5.3. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

En este apartado, se discute el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno para cada intermedio fijando la potencia de luz.

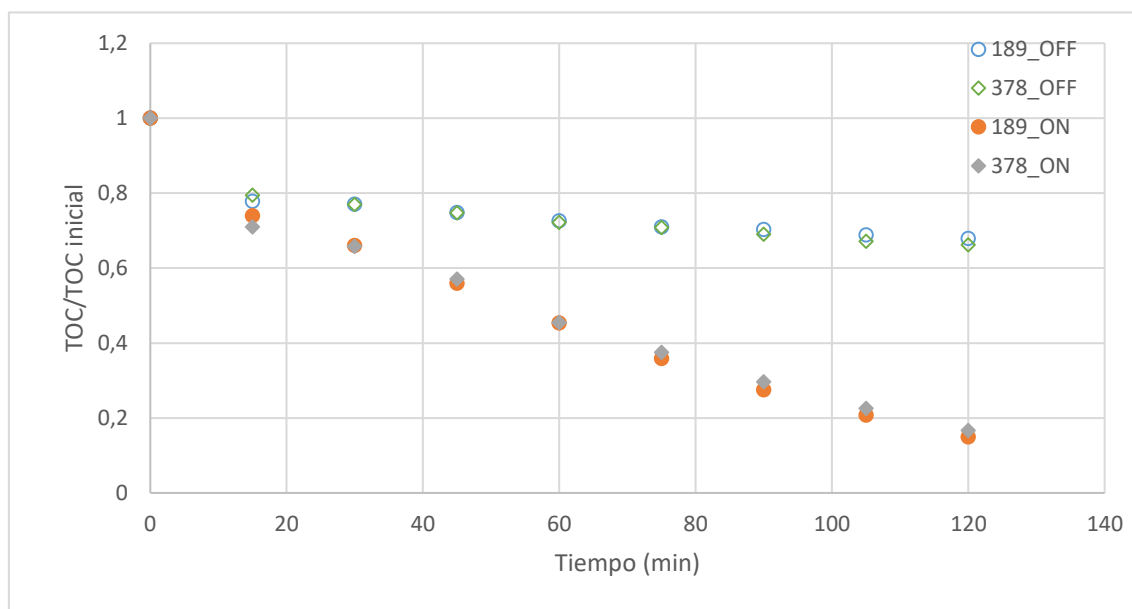


Gráfico 16. Comparativa de la degradación del TOC para los ensayos con hidroquinona

En el gráfico 16 se muestra la degradación del carbono total orgánico a una concentración de hierro e hidroquinona de 7,5 y 40 ppm respectivamente.

Tanto para los experimentos en ausencia de luz como para los experimentos dónde aplicamos 5W se observa que mineralización de la hidroquinona es idéntica para una concentración de 189 o 378 ppm de peróxido de hidrógeno. Se podría esperar una mayor degradación a una mayor cantidad de reactivo, pero al encontrarse en exceso éste genera reacciones competitivas dónde el peróxido de hidrógeno reacciona con los radicales para formar oxígeno y agua.

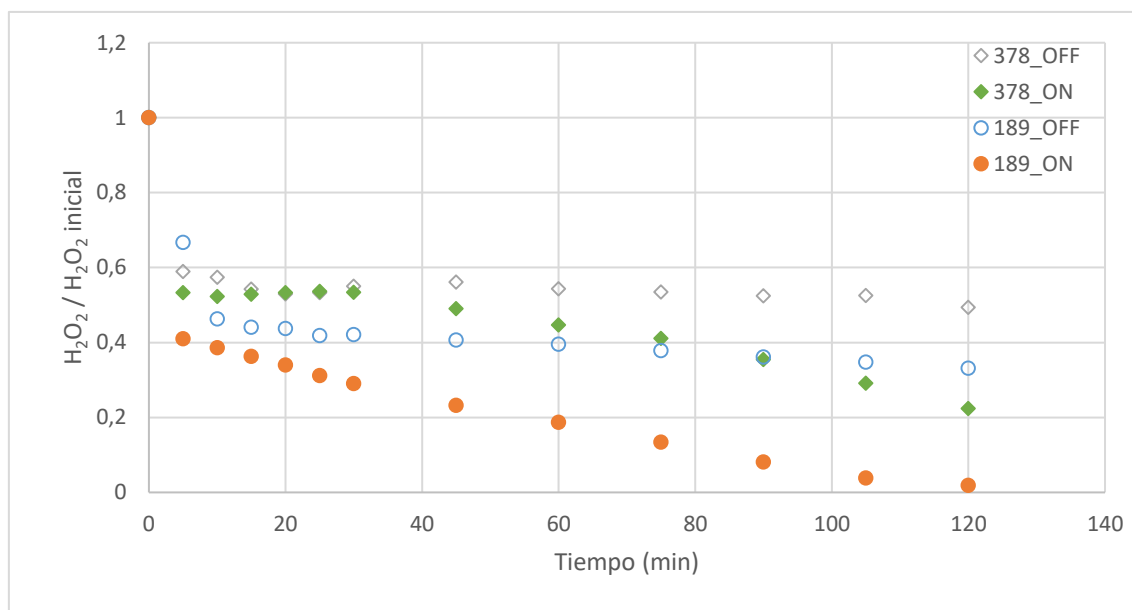


Gráfico 17. Comparativa de la degradación del peróxido de hidrógeno para los ensayos con hidroquinona.

En el gráfico 17 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno a una concentración de hierro e hidroquinona de 7,5 y 40 ppm respectivamente.

Como se esperaba observar, cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es mayor, el consumo porcentual del reactivo es menor. Para los experimentos en ausencia de luz, la reacción no ha finalizado con lo que parte del reactivo restante podría ser utilizado. En cambio, para los ensayos con radiación UV se completa toda la mineralización del contaminante. El peróxido de hidrógeno a una concentración de 378 ppm se encuentra en exceso, ya que en el transcurso de dos horas se consume solo un 77,6%.

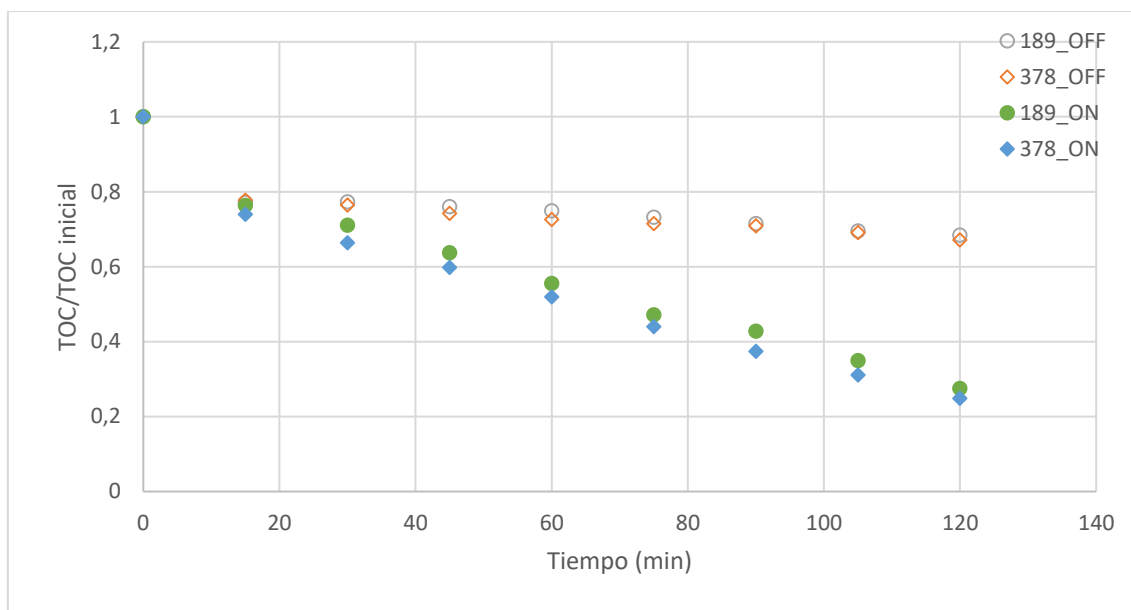


Gráfico 18. Comparativa de la degradación del TOC vs tiempo para los ensayos con benzoquinona.

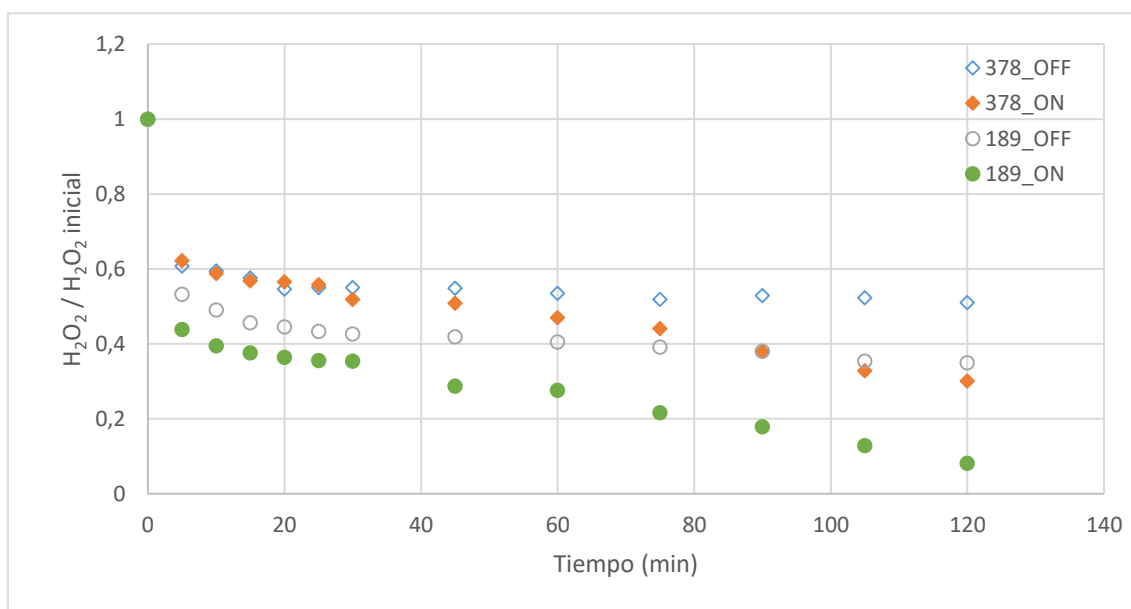


Gráfico 19. Comparativa de la degradación de peróxido de hidrógeno vs tiempo para los ensayos con benzoquinona.

En los gráficos 18 y 19, se muestra la degradación del TOC y el consumo de peróxido de hidrógeno respectivamente para la benzoquinona a una concentración de 40 ppm y una concentración de 7,5 ppm de hierro.

Como se espera, la benzoquinona y la hidroquinona tienen comportamientos muy similares y la degradación de la materia orgánica para las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno estudiadas es muy similar. En este caso en particular, se observa una mineralización superior del 2,6% para los ensayos con luz.

A su vez, como la benzoquinona tiene una velocidad de descomposición inferior, la reacción no finaliza en ningún caso. Sin embargo, se puede concluir que a 378 ppm el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso.

Como se ha discutido, la degradación del contaminante es similar para las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno. Un objetivo específico del proyecto es minimizar los costes obteniendo una máxima degradación, por ello se selecciona como concentración óptima los 189 ppm de peróxido de hidrógeno.

4.5.4. Efecto de la mezcla

En este apartado se estudia la influencia de la mezcla en las condiciones óptimas de peróxido de hidrógeno y potencia de luz, 189 ppm y 5W.

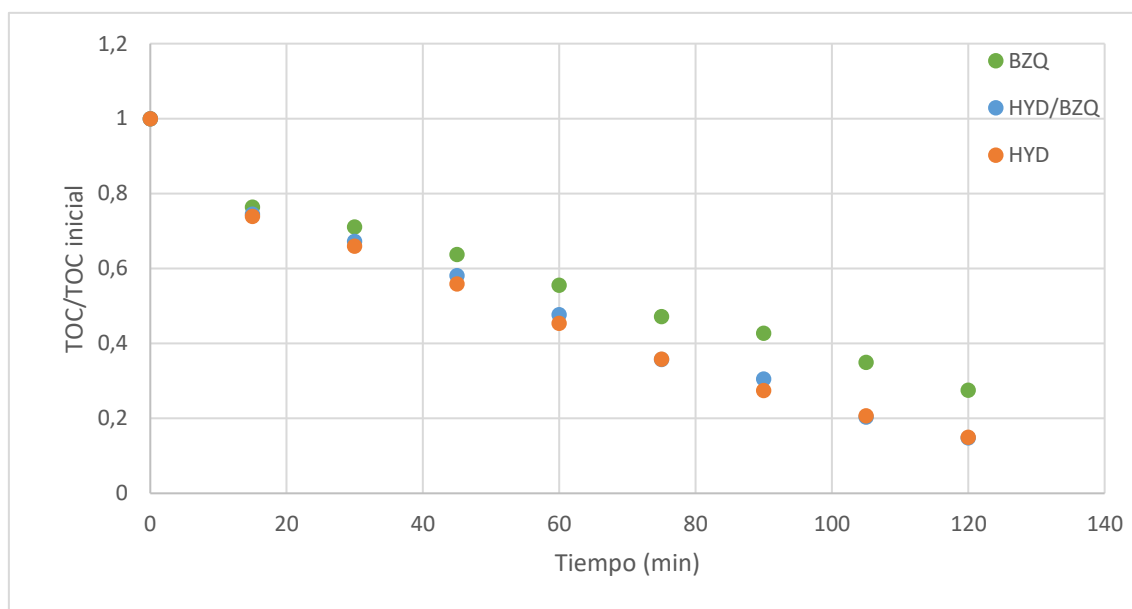


Gráfico 20. Comparativa de la degradación del TOC para la hidroquinona, benzoquinona y la mezcla de ambos.

En el gráfico 20, se muestra la degradación de la materia orgánica total y el consumo de peróxido de hidrógeno para tres casos:

- 40 ppm de hidroquinona, 7.5 ppm de hierro, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y potencia de 5W.
- 40 ppm de benzoquinona, 7.5 ppm de hierro, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y potencia de 5W.
- Mezcla de 20 ppm de hidroquinona y 20 ppm de benzoquinona, 7.5 ppm de hierro, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y potencia de 5W.

Se observa que la mineralización de la benzoquinona es un 12,7% inferior para los ensayos con hidroquinona o mezcla de ambos. Como hemos explicado anteriormente, la diferencia de velocidad es debida al doble enlace presente en la benzoquinona.

En el transcurso de las dos horas, la hidroquinona tiene una degradación ligeramente superior a la de la mezcla, aunque al finalizar el ensayo la mineralización del contaminante es pareja. La degradación final de la mezcla es idéntica a la degradación de la hidroquinona y un 12,7% superior a la benzoquinona. Por lo tanto, aunque no exista un gran cambio en el comportamiento, la interacción de los dos intermedios acelera ligeramente el proceso de degradación. Sorprende que la degradación de materia orgánica de la mezcla no obtenga un valor intermedio entre los dos contaminantes, sino que el proceso se acelera ligeramente.

Como se ha observado en todos los ensayos, hay un porcentaje de materia orgánica que no se degrada. En el caso que se prolongase la reacción o se incrementase la potencia de radiación ultravioletada no se conseguiría degradar la totalidad de materia orgánica. Este porcentaje pertenece a diferentes ácidos carboxílicos. [5]

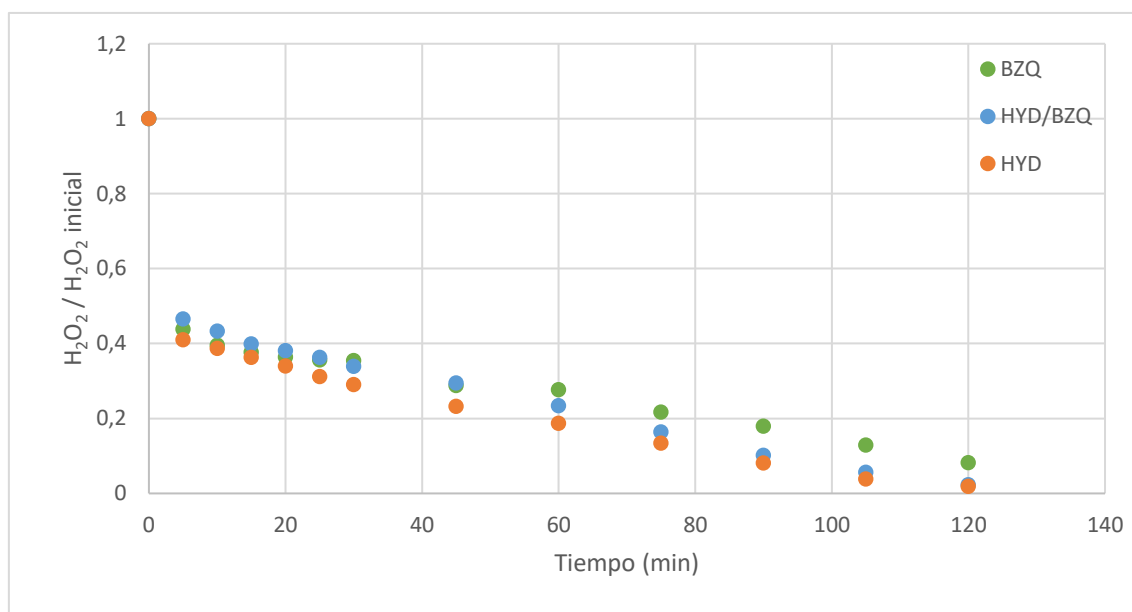


Gráfico 21. Comparativa de la degradación de peróxido de hidrógeno para la hidroquinona, benzoquinona y la mezcla de ambas.

En el gráfico 21 se observa el consumo de peróxido de hidrógeno para los ensayos anteriores.

Como se esperaba observar tras estudiar la mineralización del contaminante, la benzoquinona tiene un consumo inferior de peróxido de hidrógeno. Si comparamos la mezcla con la hidroquinona, se observa que inicialmente se consume menor reactivo en la hidroquinona, mientras que, al finalizar el ensayo, el consumo es prácticamente idéntico.

Como conclusión a los gráficos de este apartado, se observa que la velocidad de degradación de la mezcla es ligeramente superior a la esperada, ya que se obtiene una degradación final idéntica a la de la hidroquinona. La presencia de los dos intermedios no influye negativamente en la degradación de la materia orgánica, contrariamente, la acelera ligeramente.

4.5.5. Comportamiento del contaminante durante la reacción

El analizador TOC permite determinar el total de materia orgánica presente en disolución, pero para poder determinar la concentración de una molécula es necesaria una técnica alternativa, como la cromatografía de líquidos de alta resolución o HPLC. Por ello, para estudiar la evolución de los intermedios del paracetamol, hidroquinona y benzoquinona, se analiza los siguientes ensayos mediante HPLC:

- HYD_40_7.5_189_ON
- BZQ_40_7.5_189_ON
- HYD/BZQ_20/20_7.5_189_ON

Los ensayos escogidos corresponden a los elaborados en condiciones óptimas, 189 ppm de peróxido de hidrógeno y 5W de luz ultravioletada, para los dos intermedios y la mezcla. Se han elaborado dos repeticiones para cada ensayo para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

En primer lugar, antes de analizar la muestra mediante la cromatografía se debe estudiar la composición de metanol que se utiliza para detener la reacción.

A sí mismo, y como se ha expuesto anteriormente, el tiempo en el que se analiza la muestra es un factor clave en la determinación de la molécula. Cuanto mayor sea el tiempo transcurrido entre la toma de muestra y el posterior análisis, menos precisa será la medida. Este error se produce porque para un tiempo de transición prolongado la reacción no se encuentra en el mismo instante de toma de muestra, si no que habrá evolucionado.

Otro parámetro clave a tener en cuenta es el porcentaje de metanol utilizado para determinar la concentración de la molécula. A mayor porcentaje de metanol, más efectividad se obtiene deteniendo la reacción. Sin embargo, a mayor cantidad de metanol se favorecerá el equilibrio presente entre la hidroquinona y la benzoquinona. En otros términos, si el metanol se encuentra en exceso se favorece la transformación de hidroquinona en benzoquinona y viceversa.

Para escoger la cantidad de metanol a utilizar, se realiza una prueba a diferentes porcentajes de metanol: 0%, 0,1% y 0,5% en el minuto 0 y 1 para un ensayo elaborado con hidroquinona. En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Tiempo de resolución y área para el ensayo de hidroquinona a diferentes porcentajes de metanol.

Nomenclatura	Tiempo de retención	Área
MO 0% MeOH	4,3	32
	6,6	552
	9,3	387
MO 0,1% MeOH	4,3	21
	6,7	524
	9,4	331
MO 0,5% MeOH	3,7	552
	6,4	616
	9,3	89
M1 0% MeOH	4,0	590
	4,3	37
M1 0,1% MeOH	4,1	66
	4,3	38
	4,9	48
M1 0,5% MeOH	4,0	447
	6,8	41
	9,3	181

La hidroquinona tiene un tiempo de retención de 6,5 en las condiciones estudiadas, por lo tanto, solo se consideran las áreas obtenidas en ese tiempo de retención. Las áreas obtenidas para los diferentes tiempos y porcentajes de metanol son las siguientes:

- 0% de metanol minuto 0: 552.
- 0,1% de metanol minuto 0: 524.
- 0,5% de metanol minuto 0: 616.
- 0% de metanol minuto 1: no se obtiene.
- 0,1% de metanol minuto 1: no se obtiene.
- 0,5% de metanol minuto 1: 41

Para el minuto 0 se obtiene un valor de área a 6,5 minutos para todos los porcentajes de metanol, aunque se obtiene un valor más preciso para un mayor porcentaje de metanol.

Para el minuto 1 solo se obtiene un valor de área para el 0,5% de metanol. Por ello, se concluye que el porcentaje óptimo de metanol es de 0,5% ya que para porcentajes inferiores no se consigue detener la reacción.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los seis experimentos. Para facilitar su representación y exponer los resultados con una mayor claridad se representan las medias de cada serie experimental. En el anexo 4 se encuentran todas las repeticiones con sus medias.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los ensayos de la hidroquinona y la benzoquinona de manera individual.

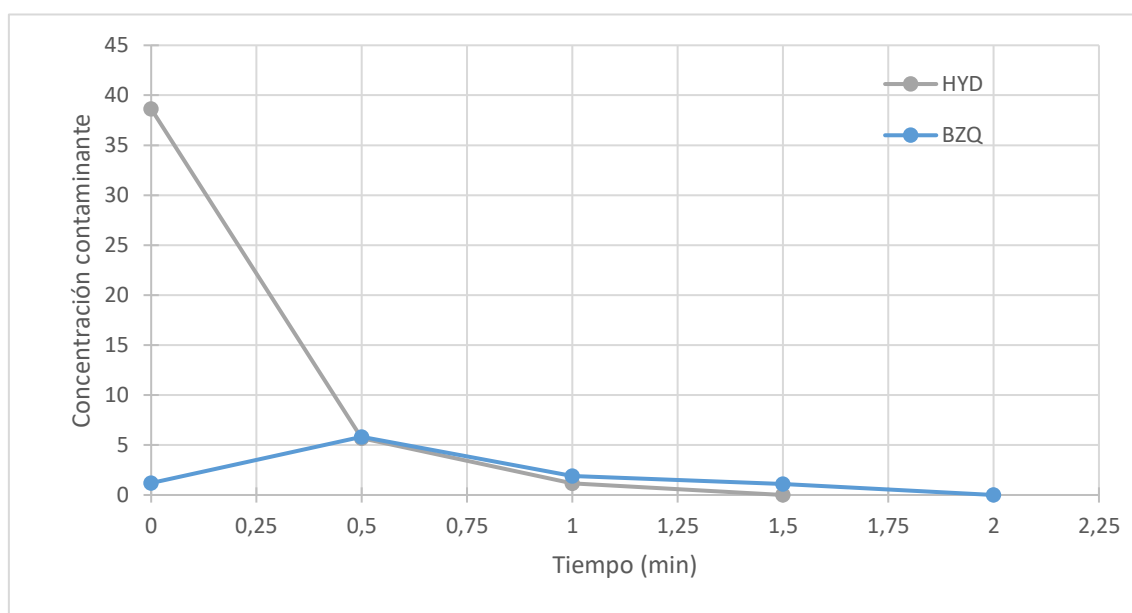


Gráfico 22. Comparativa de la degradación de los intermedios para el ensayo partiendo de hidroquinona en condiciones óptimas.

En el gráfico 22 se muestra el comportamiento de la hidroquinona durante los primeros 2,5 minutos de reacción. La hidroquinona es una molécula que se mineraliza a gran velocidad, ya que desaparece en 1,5 minutos.

Inicialmente el contaminante principal se encuentra prácticamente en su totalidad. La pequeña diferencia que existe entre la cantidad teórica y la real es debida a pequeñas inexactitudes que pueden surgir de la pesada del contaminante o por alguna posible interacción de la molécula, como la formación de benzoquinona. La aparición del segundo intermedio en la reacción es el resultado del equilibrio entre los dos intermedios del paracetamol. Por ejemplo, a partir de los 30 segundos se observa la misma cantidad para los dos contaminantes e incluso en 1,5 minutos de reacción, cuando la hidroquinona ya ha desaparecido, la benzoquinona sigue presente en la disolución, aunque en una cantidad mínima.

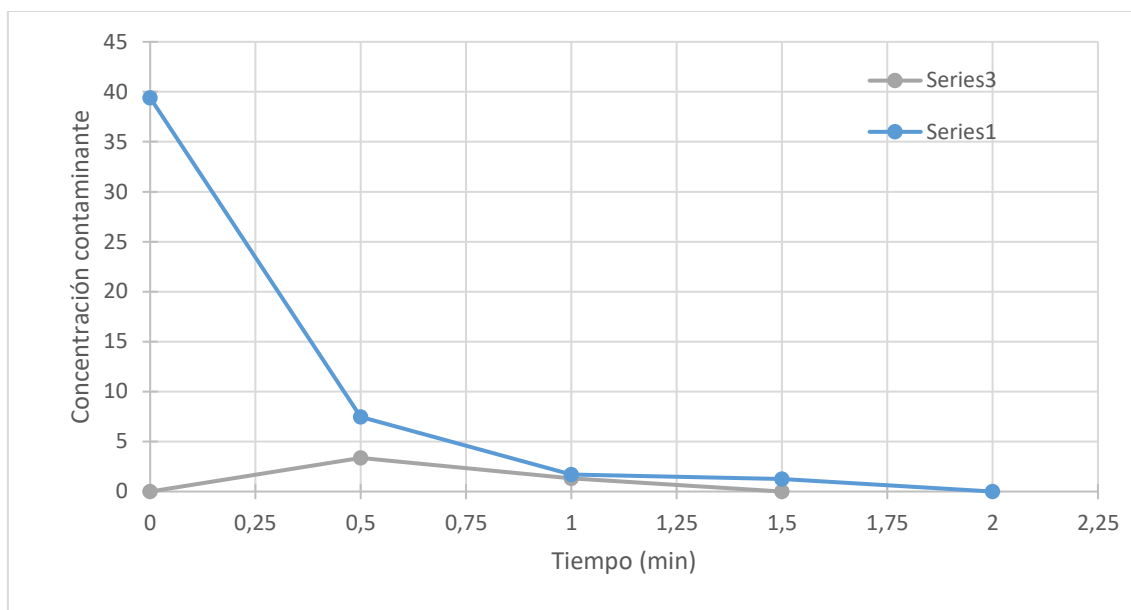


Gráfico 23. Comparativa de la degradación de los intermedios para el ensayo partiendo de benzoquinona en condiciones óptimas.

En el gráfico 23 se muestra el comportamiento de la benzoquinona en los primeros 2,5 minutos de reacción. Como se ha analizado, la benzoquinona y la hidroquinona son moléculas muy parecidas con lo que sus comportamientos son muy similares.

Tal y como sucede en el caso anterior, inicialmente el contaminante se encuentra prácticamente en su totalidad. Sin embargo, si se compara con la hidroquinona, hay una cantidad ligeramente superior de benzoquinona, ya que la totalidad de materia orgánica es únicamente benzoquinona. A partir de los 30 segundos aparece la hidroquinona por al equilibrio presente entre ambas moléculas.

En comparación con el gráfico anterior, a los 30 segundos se aprecia una menor cantidad de la molécula secundaria. La diferencia de concentración entre las dos moléculas puede surgir por los siguientes motivos:

- La mayor velocidad de degradación de la hidroquinona debido a la presencia de un enlace doble en la estructura química de la benzoquinona y, por consiguiente, un mayor impedimento para romper la molécula.
- El equilibrio existente entre ambas moléculas se encuentra ligeramente desplazado hacia la benzoquinona, puesto que la hidroquinona se crea en una menor velocidad y se transforma en benzoquinona con más facilidad.

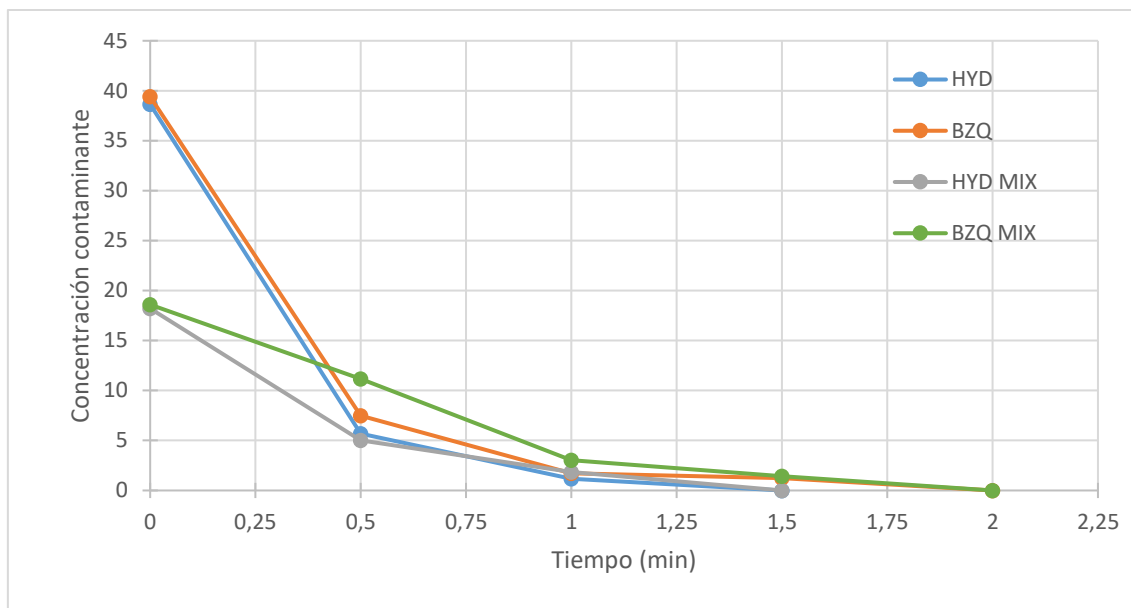


Gráfico 24. Comparativa de la degradación del contaminante principal para los ensayos con hidroquinona, benzoquinona y mezcla de ambos en condiciones óptimas.

En el gráfico 24 se muestra el comportamiento del contaminante principal durante los primeros 2 minutos de los ensayos realizados a partir de la hidroquinona, la benzoquinona o la mezcla de ambos en condiciones óptimas.

Tal y como sucede en los gráficos 22 y 23, inicialmente el contaminante es ligeramente inferior al esperado debido a inexactitudes en la pesada o errores en la preparación de la reacción.

Se ha representado únicamente el contaminante principal de cada serie de ensayos, a pesar de que, como hemos observado en los gráficos anteriores, los dos contaminantes se encuentran en equilibrio y presentes en la disolución. Como el contaminante secundario aparece en poca cantidad y en un corto intervalo de tiempo, para facilitar la lectura, solo se han representado los contaminantes principales de cada serie de ensayos.

Como se observa en el gráfico, en los ensayos realizados únicamente a partir de la hidroquinona o la benzoquinona la degradación del contaminante principal es muy similar. Se vuelve a apreciar que la hidroquinona presenta una mayor velocidad de degradación, desapareciendo 30 segundos antes. En el caso de la mezcla, se aprecia con claridad las diferentes velocidades de degradación de las moléculas. Por ejemplo, a los 30 segundos, se obtiene más del doble de concentración de benzoquinona que de hidroquinona.

La hidroquinona desaparece a la misma velocidad independientemente de si se encuentra mezclada o no, mientras que la benzoquinona desaparece más lentamente cuando se encuentra en disolución con la hidroquinona. Por lo tanto, la presencia de ambas moléculas afecta negativamente a la mineralización de la benzoquinona. Este comportamiento no se considera

significativo ya que al cabo de dos minutos todas las velocidades de degradación se igualan. Además, como se observa en el gráfico 20, la degradación final de materia orgánica es superior en el caso de la mezcla. No obstante, aunque inicialmente la molécula desaparezca más lentamente, al finalizar las dos horas de ensayos la degradación de la materia orgánica será superior.

Como conclusión final de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las condiciones de trabajo estudiadas son óptimas y eficientes ya que se ha conseguido una degradación de la materia orgánica del 85%. Se ha observado que la mezcla de intermedios no influye negativamente en el tratamiento oxidativo, con lo que no es necesario aislar las moléculas para obtener la máxima eficiencia.

Como perspectivas futuras, el presente proyecto abre las puertas a un posible estudio sobre la toxicidad y biodegradabilidad de la materia orgánica residual.

5. Evaluación Económica

Es este apartado se valoran todos los costes asociados a la realización del experimento, así como la optimización de los beneficios. Para poder calcular el coste total del proyecto, se han calculado previamente los costes de materiales, de reactivos, de mantenimiento, de amortización de los equipos, energéticos y humanos.

5.1. Costes de reactivos, materiales y gestión de residuos

En este apartado se identifican los costes procedentes de los reactivos y materiales usados durante los ensayos en el laboratorio, sin contabilizar los equipos utilizados. También se ha tenido en cuenta el agua utilizada, así como el tratamiento o gestión de residuos.

En la siguiente tabla se muestra los costes asociados al material utilizado en los ensayos de laboratorio.

Tabla 9. Coste del material utilizado.

Material	Cantidad	Precio unitario	Coste (€)
Matraz aforado 10 mL	13	2,15	27,95
Matraz aforado 15 mL	13	2,24	29,12
Matraz aforado 100 mL	5	2,87	14,35
Matraz aforado 500 mL	1	5,46	5,46
Matraz aforado 1L	2	7,89	15,78
Vaso precipitados 150 mL	2	1,01	2,02
Vaso precipitados 250 mL	3	1,06	3,18
Probeta 10 mL	1	3,38	3,38
Espátula	1	1,85	1,85
Tubos de ensayo	9	0,15	1,35

Gradilla	1	4,7	4,7
Mosca	1	1,6	1,6
Vidrio de reloj	1	0,7	0,7
Soporte universal	1	11,9	11,9
Cubetas de cuarzo	2	7,9	15,8
Cronómetro	2	9,5	19,0
Micropipeta de 1000 µL	1	97,0	97,0
Puntas de micropipeta de 1000 µL	1 caja	7,0	7,0
Parafilm	1 caja	35,9	25,9
Reactor Batch 2 L	1	302,7	302,7
Lámpara UV-V 5W	1	87,4	87,4
Guantes látex	1 caja	4,3	4,4
Eppendorf	1 caja	25,8	25,8
TOTAL			708,3

En la siguiente tabla se muestran los costes de los reactivos utilizados en la estancia en el laboratorio.

Tabla 10. Coste de los reactivos utilizados.

Reactivo	Volumen / masa	Coste (€)
Hidroquinona	2 gramos	4,3
Benzoquinona	2 gramos	4,7

Peróxido hidrógeno	1 L	18,2
Vanadato	7,5 gramos	10,5
Ácido sulfúrico	50 mL	1,2
Ácido clorhídrico al 37%	4 mL	0,3
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	2 gramos	0,2
Solución tampón pH 4	1 recipiente	5,9
Solución tampón pH 7	1 recipiente	5,9
Ácido ascórbico	50 gramos	3,5
Acetato de sodio anhídrido	50 gramos	0,4
Fenantrolina	2 gramos	0,1
Metanol	100 mL	4,7
TOTAL		59,8

En la siguiente tabla se muestran los gastos asociados al consumo de agua, tanto al agua del grifo, el agua destilada como el agua miliQ.

Para los 29 experimentos realizados se han utilizado:

- 2 litros de agua del grifo por ensayo para hacer una primera limpieza de los equipos.
- 7 litros de agua destilada por ensayo para la muestra y la limpieza de los equipos.
- 1L de agua miliQ para la limpieza del analizador de TOC.

Los costes asociados al consumo del agua del grifo se han obtenido del ACA (Agencia Catalana del agua) y, el resto, se han estimado según los materiales necesarios para purificar el agua.

Tabla 11. Coste por el consumo de agua.

Reactivo	Volumen (L)	Precio/L	Coste (€)
Agua del grifo	58	0,003	0,2
Agua destilada	203	0,2	30,5
Agua MiliQ	1	0,5	0,5
TOTAL			31,1

Respecto a la gestión de residuos, se vierten y se almacenan en depósitos para posteriormente ser tratados. Se almacenan las disoluciones procedentes de la determinación del peróxido de hidrógeno y la determinación del hierro. El resto de residuos no necesitan ser tratados y se pueden verter por el desagüe.

La empresa que se ocupa de la gestión y tratamientos de residuos del proyecto se encarga también de los residuos generados por toda la universidad. Por ello, al generar una cantidad mínima de residuos se menosprecia el coste de residuos asociado al proyecto.

5.2. Costes energéticos

En este aparato se valora el coste energético, básicamente consumo eléctrico, asociado a la realización de los ensayos en el laboratorio.

El coste del consumo eléctrico se calcula en función de la potencia correspondiente al equipo utilizado y sus respectivas horas de uso. Se ha considerado el coste eléctrico kW *hora en base a la tarifa de Endesa para obtener el coste total energético.

$$\text{Coste energético} = \text{Potencia (kW)} * \text{Horas (h)} * 0,12255\text{€/kWh} \quad (24)$$

Tabla 12. Coste asociado al consumo eléctrico

Equipos	Potencia (kW)	Horas (h)	Coste (€)
Analizador TOC	0,44	116	6,25
Espectrofotómetro	0,25	29	0,89

Agitador magnético	0,06	87	0,64
Placa calefactora	0,64	29	2,27
Báscula analítica	0,006	8,7	0,01
pH-metro	0,0066	72,5	0,06
Bomba peristáltica	0,1	87	1,07
Luz ultraviolada	0,005	87	0,05
Luz	0,3	130,5	4,80
TOTAL			15,40

5.3. Costes de personal

El presente proyecto es un trabajo académico, con lo que no implica ningún coste de personal o humano, en todo caso, se contabiliza el coste de la matricula del alumnado que implica el uso de los equipos y la ayuda del director del proyecto. En caso de que el ensayo se realizase en el sector privado sería necesario contabilizar el coste del personal tanto del ingeniero como del director.

5.4. Amortización de los equipos

En este apartado se contabilizan los costes asociados a la adquisición y uso de los equipos. Al tratarse de un proyecto académico, se contabilizará el uso de los equipos asociados a las horas de este proyecto. Se ha calculado mediante la siguiente fórmula:

$$Amortización = Coste\ del\ equipo * \frac{4\ meses}{20\ años * \frac{12\ meses}{1\ año}} \quad (25)$$

El coste de los equipos es el coste de adquisición de los mismos en su año de compra y se ha estimado una vida útil de 20 años. En la siguiente tabla se muestra el coste total asociado al uso de los equipos.

Tabla 13. Coste asociado al uso de los equipos.

Equipos	Precio compra (€)	Precio amortizado (€)
Analizador TOC	23.400	390
Espectrofotómetro	440	7,3
Agitador magnético	335	5,6
Placa calefactora	285	4,8
Báscula analítica	1.265	21,1
pH-metro	415	6,9
Bomba peristáltica	36	0,6
Luz ultravioleta	85	1,4
TOTAL		437,7

5.5. Coste total

Para calcular el coste total del proyecto se suman los costes calculados en los apartados anteriores y se suma un 5% para contemplar posibles imprevistos como reparación o compra de nuevos equipos.

Tabla 14. Costes totales

Materiales	708,28
Reactivos	59,77
Agua	31,12
Gestión de residuos	0
Energético	15,4

Personal	0
Equipos	437,7
5%	62,61
Total	1.314,9

6. Conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos fijados en el apartado 1.2, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Los procesos Fenton y Foto-Fenton han resultado eficientes para las diferentes condiciones estudiadas y se consigue degradar un alto porcentaje de materia orgánica.
- La metodología experimental empleada y los métodos analíticos utilizados han sido adecuados y se han podido analizar las variables clave del sistema, obteniendo unos resultados claros y coherentes.
- No se observa mineralización del contaminante en los procesos blancos.
- Se obtiene la misma degradación para concentraciones de 189 y 378 ppm de peróxido de hidrógeno. Como el objetivo es reducir los costes, se selecciona como concentración óptima 189 ppm de peróxido de hidrógeno.
- La aplicación de radiación ultravioletada es un factor clave en la mineralización del contaminante porque mejora notablemente la eficiencia de la reacción.
- La hidroquinona se mineraliza a mayor velocidad que la benzoquinona debido a su estructura molecular. La benzoquinona tiene un enlace doble no presente en la hidroquinona lo que implica un mayor poder oxidativo para degradar la molécula.
- La mezcla de intermedios no implica un gran cambio en el comportamiento de la disolución, pero acelera ligeramente el proceso de degradación. Podemos concluir que el método más efectivo para tratar la hidroquinona es de manera individual o en mezcla, mientras que si se trata la benzoquinona en mezcla se logra una degradación final superior.
- El método óptimo para tratar los intermedios del paracetamol es a 189 ppm de peróxido de hidrógeno y aplicando radiación ultravioletada de manera individual (hidroquinona) o en mezcla, obteniendo una degradación del 85% aproximadamente.
- Se ha trabajado siguiendo las normas establecidas en el laboratorio, respetando las medias medioambientales y realizando una adecuada gestión de residuos.

7. Bibliografía

- [1]. HACH. Importancia de la medición de carbono orgánico total. A: Aplicacion: analisis para agua potable. 2015, p. 1-4. ISSN 00063185. DOI 10.2307/1542351.
- [2]. Espectrometria "Espectrometría ultravioleta-visible". A: [en línea]. [Consulta: 4 octubre 2018]. Disponible a: https://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible.
- [3]. Velásquez, M. et al. Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. A: Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2014, Vol. 49, núm. 6, p. 661-670. ISSN 10934529. DOI 10.1080/10934529.2014.865447.
- [4]. Salazar, C. et al. Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode. A: Journal of Hazardous Materials. 2016, Vol. 319, p. 84-92. ISSN 18733336. DOI 10.1016/j.jhazmat.2016.04.009.
- [5]. Salazar, C. et al. Abatement of the fluorinated antidepressant fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods. A: Applied Catalysis B: Environmental. 2017, Vol. 203, p. 189-198. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2016.10.026.
- [6]. Abril Díaz, N. et al. 8. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. A: [en línea]. [Consulta: 23 octubre 2018]. Disponible a: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/39361963/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1540314339&Signature=kyF%2BdHz7mwSEXsWAp5YS4PQpUHY%3D&response-content-disposition=inline%3Bfilename%3D08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf.
- [7]. https://dogc.gencat.cat/es/pdogc_canals_interns/pdogc_resultats_fitxa/index.html?documentId=322238&language=ca_ES&action=fitxa&newLang=es_ES
- [8] 1. Fenton, R. Reacciones fenton. A: . 2015
- [9] Wikipedia. "Carbono orgánico total" [en línea]. [Consultada 2 Noviembre 2018]. Disponible a: https://es.wikipedia.org/wiki/Carbono_org%C3%A1nico_total
- [10] Processos, L. De. G r u p o : M é t o d o s d e T r a b a j o (M T) C O T : D E T E R M I N A C I Ó N D E. A: .
- [11] PN-L-MT-004-01_Determinacion_Peroxido_Hidrógeno.
- [12] TP Llaboratorio Químico "pH-metro" [en línea]. [Consultada 7 Marzo 2019]. Disponible a: <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/materiales-e-instrumentos-de-un-laboratorio-quimico/phmetro.html>

- [13] Phenomenex "HPLC" [en línea]. [Consultada 7 Marzo 2019]. Disponible a: <https://phenomenex.blog/2017/12/18/que-es-la-hplc/>
- [14] Jardim, W.F. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. A: . 2004, núm. January.
- [15] Avanzada, P.D.E.O. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs). A: . 2015,
- [16] Cyclusid "Tratamiento de Aguas" [en línea]. [Consultada 7 Marzo 2019]. Disponible a: <http://www.cyclusid.com/tecnologias-aguas-residuales/tratamiento-aguas>
- [17] Labotienda "Material de laboratorio" [en línea]. [Consultada 4 Abril 2019]. Disponible a: <https://www.labotienda.com/>
- [18] Labbox. "Material de laboratorio" [en línea]. [Consultada 4 Abril 2019]. Disponible a: <https://esp.labbox.com/>
- [19] IBDciencia "Material de laboratorio" [en línea]. [Consultada 4 Abrirl 2019]. Disponible a: <https://www.ibdciencia.com/es/>